

17.581

MEMORIA QUE PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN
CIENCIAS QUIMICAS PRESENTA



SERAFIN FERREIRA RODRIGUEZ

FABRICACION DE NODULIZADOS CON ADITIVOS
AGLOMERANTES DE UN SUPERCONCENTRADO
MAGNETICO DE MINERAL DE HIERRO

DIRECTOR: FERNANDO GARCIA CARCEDO
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS
PROFESOR DE INVESTIGACION DEL C.S.I.C.

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE LOS
MATERIALES E INGENIERIA
METALURGICA

1992



ARCHIVO

A Maria Jesus,
a Laura, Irene
y Patricia.

Deseo expresar mi agradecimiento a todas aquellas personas aue de una LI otra manera me han alentado e infundido ánimos para llevar a cabo la realización del presente trabajo.

Mi *sincero* agradecimiento a D. Félix Simón, D. Cecilio Martinez y D. Roberto Menduiña por la ayuda recibida.

También quiero agradecer a la Dra. Paloma Adeva y a Ana Requibatiz su inestimable colaboración.

Estoy en deuda con el personal de la LI. E. I, de *Siderurgia* por la ayuda prestada, y especialmente con D. Clemente Cubillo, D. Jose Maroto y D. Federico Morcillo, *así* como con el Dr. D. Antonio Formoso, jefe de dicha unidad, que en todo momento me ha proporcionado las máximas facilidades para la realización de la presente tesis.

Agradezco al Dr. D. Fernando Garcia Carcedo su interés, su apoyo y su estímulo en todo momento, que han hecho posible este trabajo.

Quiero agradecer al Dr. D. Joaquín Hernaez, Profesor Emérito del Dto. de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, el enorme interés y su incondicional ayuda que ha prestado en todo momento, antes y durante la realización de esta tesis.

Por último, debo hacer constar de forma especial la ayuda, interés y apoyo que en todo momento he recibido por parte del Dr. D. Dinisio Siguín, quien ha tomado el presente trabajo como algo propio, haciendo posible que esta tesis se haya llevado a cabo.

INDICE

INDICE

CAPITULO 1

1.- INTRODUCCION.....	2
-----------------------	---

CAPITULO 2

2.- GENERALIDADES SOBRE LA PELETIZACION.....	11
2.1 ~ Antecedentes históricos.....	12
2.2 ~ Importancia de la peletización.....	17
2.3 ~ La peletización como técnica aglomeradora..	18
2.4 ~ Teoría de la peletización.....	20
2.4.1.- Consideraciones sobre otras fuerzas que afectan al proceso de formación de bolas verdes.....	35

CAPITULO 3

3.- PRODUCCION DE BOLAS VERDES.....	38
3.1.~ Discos peletizadores	43
3.2.~ Tambores peletizadores	51
3.3.~ Otros dispositivos	56
3.4.~ Aditivos y aglomerantes	57

CAPITULO 4

4.- SECADO Y ENDURECIMIENTO DE LAS BOLAS VERDES.....	64
4.1 ~ Endurecimiento a baja temperatura.....	65
4.1.1.- Carbonatación.....	65
4.1.2.- Tratamiento hidro-termal.....	65
4.1.3.- Endurecimiento mediante cemento me- tálico.....	66
4.1.4.- Endurecimiento mediante cemento o clinker molido.....	66
4.2 ~ Endurecimiento térmico o piroconsolidación.	67

4.3.- Hornos de cuba.....	74
4.4.- Equipos de cinta sin fin.....	77
4.5.- Hornos rotatorios.....	79

CAPITULO 5

5.- EQUIPOS, DISPOSITIVOS Y TECNICAS EXPERIMENTALES EMPLEADOS.....	83
5.1.- Disco granulador.....	86
5.1.1.- Descripción.....	86
5.1.2.- Ensayos de formación de bolas verdes.....	89
5.2.- Dispositivo de piroconsolidación.....	95
5.2.1.- Horno de mufla.....	97
5.2.1.1.- Descripción.....	98
5.2.1.2.- Calentamiento y regulación de la temperatura.....	99
5.2.2.- Ensayo de piroconsolidación.....	99
5.2.2.1.- Descripción.....	99
5.2.3.- Análisis térmico.....	104
5.2.3.1.- Análisis térmico diferencial.....	106
5.2.3.2.- Análisis termogravimétrico.....	107
5.2.4.- Microscopía electrónica de barrido.....	108
5.2.4.1.- Descripción del procedi- miento.....	108

CAPITULO 6

6.- RESULTADOS Y DISCUSION.....	113
6.1.- Contenido en ferroso de las bolas piroconso- lidadas.....	114
6.2.- Termodiagramas.....	143
6.3.- Transformaciones en la microestructura.,.,.	164
6.3.1.- Mineral sin aditivos (Pelet K-1)...	165
6.3.2.- Baja basicidad y baja relación MgO/CaO (Pelet H-2).....	174
6.3.3.- Baja basicidad y alta relación MgO/CaO (Pelet K-2).....	184
6.3.4.- Alta basicidad y baja relación MgO/CaO (Pelet B-4).....	195
6.3.5.- Alta basicidad y alta relación MgO/CaO (Pelet C-4).....	211

6.3.6.- Pelet con alto contenido en dolomía (Pelet E-4).....	229
---	-----

CAPITULO 7

7.- CONCLUSIONES.	243
------------------------	-----

CAPITULO 8

BIBLIOGRAFIA.....	246
-------------------	-----

CAPITULO 9

ANEXOS.....	263
ANEXO.1.....	264

Capítulo 1

INTRODUCCION

1.- INTRODUCCION

Se denomina nodulización o granulación a un proceso que consiste en la formación de granos o esferas de tamaño variable, mediante la unión por diversos medios de las partículas que componen los materiales pulverulentos. Otros nombres empleados indistintamente son: aglomeración y peletización. El término peletización es de uso frecuente cuando se emplean minerales de hierro.

La obtención del aglomerado final en formas aproximadamente esféricas, exige, en general, dos etapas: una de conformación y otra de consolidación de la forma obtenida. Entendiéndose por consolidación el proceso que confiere a dichas formas, elevada resistencia a la compresión, al choque y a la abrasión.

Entre las técnicas de aglomeración se encuentran: sinterización, peletización, extrusión, briquetado, encapsulado, etc.

Con la peletización se trata de obtener formas esféricas consolidadas, que exige una etapa de puesta en forma denominada nodulización o granulación, en la que se producen formas esféricas, en general *con* escasa consolidación, denominadas nódulos, gránulos, pelets verdes o bolas verdes. Si los tamaños son pequeños, inferiores a 3 mm, se denominan micronódulos o minipelets.

Estas formas esféricas pueden ser consolidadas mediante aditivos fraguantes o polimerizantes; también es posible

consolidarlas por un efecto de recristalización, utilizando altas temperaturas, o por medio de la aparición de fases fundidas que después solidifican,

La nodulización o peletización se puede considerar hoy día, como una operación siderúrgica básica, técnicamente resuelta, y, aunque no exista una teoría que explique todo el conjunto de fenómenos observados, ni prevea el comportamiento de un mineral determinado, es cierto que los aspectos fundamentales y los mecanismos de formación de nódulos, están suficientemente resueltos y aceptados.

En este trabajo, nos hemos ceñido al estudio de la granulación por vía húmeda, o sea, cuando los gránulos se forman mediante la unión de las partículas por fuerzas de tensión superficial, que se manifiestan *en* los espacios intergranulares, como si se tratara de pequeños capilares. Esta es la forma más estudiada y extendida de aglomerar sustancias pulverulentas.

El proceso de formación de bolas se completa con una etapa de cocción o piroconsolidación, que consiste en un tratamiento térmico efectuado sobre las bolas verdes, que habitualmente alcanza 1600 K, y produce una serie de reacciones químicas y fenómenos físicos entre el mineral, la ganga y los aditivos empleados, que alteran notablemente la microestructura del granulo, con el objeto de proporcionarles unas características mecánicas adecuadas para su manipulación y tratamiento. El comportamiento posterior en el horno alto o en reducción directa depender-a, en gran medida, de la microestructura y las características físicas que haya adquirido en ésta etapa.

La estructura cristalina mineral, se va a establecer en el

proceso de piroconsolidación y se mantendrá así hasta los procesos de reducción sólido-gas en los equipos siderúrgicos.

En general, las estructuras con elevada resistencia presentan una baja reactividad; por tanto es necesario obtener un punto de equilibrio entre ambas propiedades, problema tecnológico que no es fácil de resolver, ya que hay que moverse en un campo de posibilidades muy estrecho.

El pelet siderúrgico necesita la suficiente resistencia para soportar la reducción de un 90% de su peso sin que sufra la destrucción de su forma. Como este proceso de reducción se produce en estado sólido, a temperaturas relativamente bajas y afecta a la estructura del mineral, es necesario que la resistencia mecánica que presenta el pelet, sea debida en gran parte a reacciones escorificantes.

La nodulización surgió como solución al problema que se planteaba con el mineral fino que no podía sinterizarse, y resultó ser el camino idóneo para este tipo de materiales. Resuelto este aspecto, aún era necesario conseguir suficiente resistencia en las bolas para que estas soportaran las caídas, manipulaciones y el peso de la carga en el horno alto sin sufrir una degradación catastrófica. La piroconsolidación se presentó casi como la única alternativa para resolver el problema, y, aunque no es el único método para aumentar la resistencia de las bolas, sí es el más empleado. Volveremos a tratar este tema más adelante.

Resueltos estos dos aspectos técnicos, no hubo que esperar más, y la industria aplicó el proceso a los minerales de hierro tan confiadamente, que al cabo de pocos años eran millones de

toneladas de *mineral* las que se procesaban por este sistema.

La euforia de este desarrollo trajo como consecuencia una investigación paralela, y en poco tiempo los trabajos se multiplicaron. En un principio, los investigadores se vieron obligados a resolver los problemas de índole técnica, que iban surgiendo a medida que se hacia cada vez más frecuente y extenso el uso de la peletización.

Se consider6 que los procesos que ocurrían durante la piroconsolidación, eran comparables a los que tenían lugar en la sinterización; pero esta, si bien se puede considerar *en* algunos aspectos análoga al proceso de piroconsolidación es, en general, muy distinta. Hay que tener en cuenta, que la consolidación de un sinter, se consigue por la quema del carbón añadido a la mezcla que produce una atmósfera reductora en el mismo punto en donde tiene lugar el aumento de temperatura y la consolidación; y ademas, el frente de calentamiento es muy estrecho y avanza de forma muy rápida. Se puede hablar de otras diferencias, pero valgan las aquí expuestas para dejar de manifiesto que, la similitud en los procesos de sinterización y piroconsolidación de pelets solo pueden mantenerse con mucha precaución.

En la naturaleza existen recursos conteniendo óxidos de hierro que permiten efectuar , económicamente, separaciones en 1 as que se obtienen fracciones con el 95% de Fe_2O_3 o Fe_3O_4 , que se denominan superconcentrados. A estos materiales les corresponde, por tanto, un contenido en ganga del orden del 5% o inferior. Las especies minerales características de la ganga tienen contenidos relativamente elevados en sílice, que ayudan a la obtención de escorias en el horno alto, escorias necesarias para la correcta eliminación de algunos elementos no deseados en la fase metálica,

metal caliente o arrabio.

No obstante, al eliminar mediante separación magnética o flotación, las especies minerales que *acompañan* a los óxidos de hierro en la roca de partida, nos encontramos con un contenido relativamente bajo en sustancias generadoras de escoria, las cuales tendremos que añadir posteriormente, quedando así disminuidas las ventajas de un mayor contenido en hierro de la carga, y por tanto las posibles mejoras de rendimiento en los hornos de reducción siderúrgicos.

Sin embargo, las ventajas que presenta la obtención de superconcentrados son también importantes, por ejemplo:

- a) Sajo coste diferencial entre la obtención de un superconcentrado y un concentrado normal.
- b) Eliminación parcial de elementos contaminantes, Na, K, Zn, S, As, y P, presentes en la roca de partida.
- c) Elevada ley en hierro, lo que facilita:
 - 1) La adición de aglomerantes.
 - 2) Trabajar con escorias de composición controlada y por tanto más efectivas, lo que implica manipular menor volumen de escoria y disminuir el consumo de energía en el horno alto.

La eliminación de elementos nocivos, desde el punto de vista siderúrgico, justifica por si sola la obtención de suoerconcentrados.

Los aditivos aglomerantes también presentan las siguientes ventajas:

- a) Eliminan sustancias contaminantes residuales.
- b) Consiguen ahorros energéticos en la consolidación.
- c) Producen estructuras en los materiales que hace que se comporten mas adecuadamente en los fenómenos de reducción.
- d) Facilitan la formación de escorias en el horno alto.

Un aditivo de amplia utilización es la bentonita; que por sus propiedades hidrófilas y ligantes, es idónea para conferir a los pelets un incremento notable en la resistencia mecánica en su estado verde. Aunque no se puede considerar como un verdadero aditivo sino más *bien como* un aglomerante, ya que de ella solo interesan sus propiedades ligantes. Su empleo se encuentra más justificado en los pelets que carecen de aditivos, y la bentonita, en pequeña cantidad mejora las características de las bolas verdes formadas.

Un aditivo muy empleado es la caliza que proporciona fluidez a la escoria, al mismo tiempo que promueve la eliminación de sustancias nocivas. En los últimos años se ha ido sustituyendo la caliza por aditivos que contienen en su composición MgO (dolomita u olivino). Su inclusión está pensada, principalmente, para enriquecer la escoria en MgO , lo que le proporciona una buena flotabilidad y eficacia en la separación de azufre.

Hoy día, los trabajos publicados sobre el uso de aditivos en peletización, cuentan con numerosas lagunas; se centran fundamentalmente en el estudio de un mineral determinado y en la adición de un aditivo particular con enfoque hacia un problema

concreto, obteniendo conclusiones solo parciales, y a veces, contradictorias.

La finalidad de este trabajo es profundizar en un conjunto de fenómenos que ocurren en la etapa de piroconsolidación de pelets, preparados con mineral **español**, con objeto de intentar adquirir un conocimiento que nos permita obtener conclusiones de tipo general y, al mismo tiempo, constituya un punto de partida para abordar cualquier problema que pudiera surgir, en un futuro, sobre la piroconsolidación de pelets preparados con materias primas siderúrgicas nacionales.

Creemos que los resultados experimentales obtenidos han permitido establecer unas conclusiones claras sobre el comportamiento de los materiales ensayados. Especial **atención** han merecido los **fenómenos** que tienen lugar en la piroconsolidación y el mecanismo a través del cual los aditivos pueden influir en dichos **fenómenos**.

El núcleo principal de este trabajo se refiere a un estudio sobre el comportamiento de distintos aditivos aglomerantes, abarcando de forma sistemática el estudio de pelets con distintas basicidades, desde 0,4 de índice de basicidad hasta 1,9; y dentro de esto, se hace variar la relación MgO/CaO en niveles que van desde el 0,12 hasta el 1,3. Con ello se ha cubierto de una forma exhaustiva, todo el abanico de posibilidades que engloba, prácticamente, el posible campo de utilización de los pelets en siderurgia.

Se ha prestado especial interés al proceso de oxidación de la magnetita en las primeras etapas de la piroconsolidación, también al proceso de **descomposición** térmica de la hematites

producida, según la evolución de la temperatura y en relación con los aditivos añadidos.

Igualmente ha sido objeto de nuestra atención, la evolución microestructural de los pelets según el perfil térmico, los mecanismos de formación de los microconstituyentes y su caracterización; así como la resistencia mecánica de las bolas piroconsolidadas.

En resumen, se trata de conseguir unos nuevos materiales a partir de un mineral concreto, con unas características más adecuadas para su uso siderúrgico, controlando la naturaleza de los componentes no féreos, la morfología y la estructura de estos nuevos materiales mediante la introducción de aditivos aglomerantes.

El trabajo experimental se complementa con un estudio bibliográfico previo de las publicaciones existentes y con otra parte dedicada a la descripción de los dispositivos y aparatos experimentales utilizados.

Capítulo 2

*GENERAL **IDADES** SOBRE LA PEL ETIZACION*

2.- GENERALIDADES SOBRE LA PELETIZACION

Se puede considerar a la peletización como el proceso de unión de partículas de tamaño reducido, y por tanto de elevada relación superficie-volumen, para integrarse hasta formar otras de mayor tamaño denominadas bolas o pelets(*)¹. Es evidente que las fuerzas superficiales van a jugar un papel importante a la hora de la formación de las bolas.

La palabra "pellas" que nos aparece en El Conde Lucanor, (1) puede ser precursora de pelet o peletización, en el sentido de formas mas o menos apelotonadas conseguidas mediante la aglomeración de partículas mas pequeñas,

Aunque existen distintos procesos para el lo, nos referiremos con mayor detalle al proceso de peletización por vía húmeda, que es el que tiene una clara proyección en la industria, prestando atención a sus dos etapas fundamentales: formación de bolas verdes, secado y piroconsolidación de las mismas; así como los fundamentos básicos de estas etapas.

Según los procedimientos de formación de los pelets existen diversos criterios para su clasificación, conforme hagamos referencia a las características del material de partida, al tipo de fuerza ligante, o al sistema empleado para conseguir los choques entre las partículas.

Considerando el primer criterio, se podría dividir la

¹(*) El termino bola se emplea principalmente cuando el producto se encuentra en estado crudo o sin cocer; y el termino pelet cuando ha sufrido una cocción a elevada temperatura y presenta una resistencia mecánica apreciable.

peletización en : por vía húmeda o por vía seca. La unión entre partículas puede ser debida a las fuerzas de tensión superficial en la peletización por vía húmeda, mientras que en el caso de la peletización por vía seca, la aglomeración parece deberse a fuerzas de naturaleza eléctrica ^{(2),(3)}.

Atendiendo al tipo de sistemas de agitación, podemos considerar la peletización que tiene lugar en aparatos de superficie giratoria, como los discos, tambores, conos, etc., y la peletización en aparatos de superficie vibrante ⁽⁴⁾, estudiada, hasta la fecha, solo a escala de laboratorio.

En cuanto a la consolidación, ésta puede ser efectuada en frío o en caliente. La consolidación en frío puede deberse a la cristalización de sustancias previamente disueltas en el líquido ligante. La consolidación en caliente, es la más empleada, y se puede dividir en reductora y oxidante, según la atmósfera empleada. En la consolidación en caliente intervienen fenómenos de recristalización, fusiones parciales y reacciones químicas.

2.1.- Antecedentes históricos

La transformación de materiales pulverulentos en masas sólidas de mayor tamaño fue conocida desde 1 a más remota antigüedad, como lo demuestran los restos de adobes, ladrillos y cerámica que nos ha llegado.

Las antiguas técnicas de aglomeración con sus etapas de humidificación, mezcla y consolidación posterior, son las que se siguen usando en la industria cerámica actual. Sin embargo ha sido recientemente cuando la experiencia de la industria cerámica se ha extendido a otros campos para resolver nuevos problemas

técnicos.

En 1842, en Francia se mezclaron finos de carbón con un ligante y se sometieron a presión, creándose unos ladrillos o briquetas capaces de resistir altas sollicitaciones mecánicas. Este método con ligeras variantes, sigue en funcionamiento en algunas instalaciones ^{(5),(6),(7)},

En Alemania se adoptó una solución parecida con el lignito; materia de características mecánicas tan pobres, que no hacían posible su utilización en muchas aplicaciones. Su molienda y posterior aglomeración en briquetas mejoraron sus propiedades mecánicas permitiendo ampliar grandemente su campo de utilización.

En la industria siderúrgica, se comenzó a aplicar la aglomeración del mineral de hierro por Gröndal ⁽⁸⁾, en Finlandia en el año 1899. El proceso utilizado por Gröndal es muy similar al empleado para el endurecimiento de los ladrillos de arcilla. Se compactan finos de mineral de hierro mezclados con agua, como se hace con los ladrillos, para confeccionar las briquetas que se cargan en vagonetas que atraviesan un túnel calentado a 1.600 K. El producto así obtenido es poroso y de buena consistencia constituyendo una excelente carga para el horno alto.

Baker y Hearne ⁽⁹⁾ estudiaron en 1.905, un proceso que consistía en aglomerar finos de hierro semifundidos mediante una agitación de los mismos.

En 1908, Fokianov ⁽¹⁰⁾ patentó un procedimiento mediante el cual se podían aglomerar minerales finos, haciendo precipitar en los espacios intergranulares hidrato de sílice.

A.G.Anderson ⁽¹¹⁾ patentó en 1.913, el proceso que dio origen a la peletización, y que consiste en formar bolas con un mineral de hierro en un tambor giratorio. Anderson indicó las ventajas del uso de ligantes y del procedimiento de cocción de los pellets a baja y elevada temperatura. Desgraciadamente su trabajo cayó en el olvido.

En el año 1932 se desarrolló el procedimiento tradicional de briquetado, con la variante de utilizar cemento como ligante.

Usando silicato de sodio como medio aglomerador, el alemán C.A.Brakelsberg ⁽¹²⁾ fabricó bolas que coció a baja temperatura: los resultados fueron tan esperanzadores que llevaron a la construcción de una planta piloto en Rheinhausen.

Antes de la última guerra mundial, en los laboratorios del Bureau of Mines (E.E.U.U.) se realizaron diversos ensayos que condujeron a la primera patente, registrada a nombre de R.S.Dean ⁽¹³⁾. En la Universidad de Minnesota se efectuaron algunos trabajos con magnetitas de Mesabi Range, bajo la dirección de E.W.Davis y con la colaboración de C.V.Firth y H.H.Wade ⁽¹⁴⁾. Estos trabajos fueron patrocinados por las grandes compañías americanas productoras de acero, las cuales mostraron un gran interés por los resultados conseguidos. A partir de este momento, los trabajos publicados comienzan a hacerse frecuentes, Piersol ⁽¹⁵⁾, Lang y Carveth ⁽¹⁶⁾ estudiaron algunos aspectos de la aplicación de la peletización a la industria del carbón. Sherwin y Stevenson ⁽¹⁷⁾ investigaron las posibilidades de obtención de bolas en la industria de los fertilizantes.

Los investigadores suecos volvieron a interesarse por el proceso de aglomeración a partir de 1946, y sus trabajos

contribuyeron decisivamente a la teoría y desarrollo de la peletización. Los trabajos de mayor proyección fueron realizados por A.M.Tigerschiöld y P.A.Ilmoni⁽¹⁸⁾; debiéndose a ellos la teoría universalmente aceptada sobre la formación de bolas verdes. Estos trabajos despertaron en el mundo industrial un gran interés por el proceso de peletización.

Merecen también mencionarse los estadounidenses Ban⁽¹⁹⁾, Cooke⁽²⁰⁾ y Stowasser⁽²¹⁾ que reconocieron en los pelets una materia prima de primera calidad para la fabricación de hierro. Sus trabajos permitieron resolver el problema del aprovechamiento de sus importantes reservas minerales de la región de los Grandes Lagos.

En Suecia, Ilmoni efectuó investigaciones experimentales enfocadas, predominantemente, al caso de las materias primas suecas. Ridgion, Cohen y Lang⁽²²⁾ estudiaron la peletización de minerales especulares en el Reino Unido. En Polonia, Swerynsky y Wlazinska⁽²³⁾ estudiaron el proceso, confirmando los primitivos resultados de Ilmoni. En otros países como Rusia, Francia o Checoslovaquia también se llevaron a cabo trabajos de investigación sobre este tema.

Los informes y publicaciones se van multiplicando, al mismo tiempo que van apareciendo instalaciones industriales de peletización en distintos lugares del mundo: Canadá, Perú, Australia, Brasil, etc.. Aparecen los pelets autofundentes y los obtenidos a partir de mezclas minerales o concentrados.

La utilización de los pelets se desarrolla de tal manera, que en 1.955 los fabricados en todo el mundo ascendían a 1.5 millones de toneladas; en el año 61 esta cifra se elevaba a 15

millones: en el año 63 alcanzaba los 30 y en el decenio de los setenta se superaban los 100 millones de toneladas ⁽²⁴⁾.

En el horno alto se comenzó a operar con una carga exclusivamente de pelets a *comienzos* del año 1978; ésto significó un cambio importante en el consumo de combustible, que pasó de 525 kg por tonelada, a solamente 460 ⁽²⁵⁾. El volumen de escorias se redujo notablemente y descendió de 270 a 150 kg por tonelada de arrabio producido. Es también interesante destacar el aumento de productividad, que se situó en 2,6 toneladas por metro cúbico y día, habiéndose llegado a una productividad record de 3,5.

En la Tabla 1 se recoge el consumo de mineral de hierro en los doce países de la C.E.E., en donde se puede apreciar el incremento de utilización de los minerales *peletizados*.

TABLA I,- Consumo de Mineral de Hierro en 7a CEE.

	1966		1976		1986	
	Mt		Mt	%	Mt	%
Finos naturales	---	---	65,0	55,0	61,3	53,0
Concentrados	---	---	18,5	15,7	17,2	15,9
Sinterizados	42,7	62,6	83,5	70,7	78,5	67,9
Mineral en trozos	23,0	33,7	16,7	14,1	10,6	9,2
Pelets	2,5	3,7	17,9	15,2	26,5	22,9

Hoy día, la peletización sigue siendo un proceso lleno de posibilidades para la industria siderúrgica, a pesar de que cada caso exige *un estudio experimental* antes de pasar a una etapa

industrial: lo cierto es que el método está ampliamente difundido en el mundo, no solo en la industria siderúrgica sino en otras también metalúrgicas y en procesos tan alejados de ellas como es la obtención de fertilizantes, piensos para alimentación animal, correctores de suelos, etc.,.

2.2.- Importancia de la peletización

En un principio, la peletización fue desarrollada como un método complementario de la sinterización, para tratar los concentrados demasiado finos para ser sinterizados de la forma tradicional. En vista de los buenos resultados obtenidos la aplicación del método se extendió tan rápidamente, que incluso, algunos concentrados de grano grueso que podían ser utilizados sin problemas en un proceso de sinterización, se molían a un tamaño mas fino para poder ser peletizados. En el lago Carol, en la península del Labrador, se están moliendo 5.5 millones de toneladas anuales de un concentrado de hematites que es perfectamente sinterizable con el único objeto de poder ser peletizados.

Pero no solamente la peletización se desarrolló como un proceso para el tratamiento de finos; las técnicas aglomeradoras también se vieron impulsadas por la necesidad de resolver los siguientes problemas:

a) Conferir mejores características físicas a unos materiales que tienen que ser utilizados en procesos con reacciones gas-sólido a elevadas temperaturas.

b) La necesidad de aprovechar yacimientos minerales de escasa riqueza.

c) La manipulación de productos fácilmente degradables.

La peletización proporciona un producto homogéneo, no solo en sus características físicas, sino también en su composición química. Su forma esférica, su uniformidad de tamaño con un estrecho margen de dimensiones da, como resultado, una carga apta para ser distribuida uniformemente en el horno alto, reducción en la formación de canales y un buen contacto gas-sólido con buena transferencia de masa y calor; además pueden tener una alta ley en hierro junto con buena porosidad.

Si los materiales presentan una granulometría inferior a 200 μm , solo es posible emplear el proceso de peletización para obtener un material aglomerado, ya que la sinterización no resulta un método idóneo y el briquetado ocasiona costes de producción notablemente elevados.

2.3.- La peletización como técnica aglomeradora

La peletización, la sinterización y el briquetado tratan de reproducir, por medios artificiales, el hecho natural de la aglomeración de materiales de granulometría fina que forman las capas sedimentarias, y que por el efecto del calor y la temperatura se transformaron en rocas consistentes.

En los procesos anteriormente mencionados se pueden considerar dos etapas fundamentales: una, la formación del aglomerado y la otra, su consolidación. En el caso de la sinterización estas dos etapas se realizan simultáneamente, en los otros dos procesos la etapa de consolidación es posterior a la de formación. El proceso de sinterización consiste en disponer

una mezcla de granulometría suficientemente fina de mineral y carbón, para conseguir mediante el calor desarrollado por su combustión la suficiente temperatura como para obtener fusiones parciales que suelden los granos de material entre sí, procediendo posteriormente a *trocear* la masa así obtenida en un producto de granulometría adecuada. Los inconvenientes de este proceso son, principalmente, un mayor consumo de combustible que en la peletización y la imposibilidad de tratar minerales de granulometría muy fina.

En el briquetado los materiales a aglomerar se someten a grandes presiones en moldes adecuados, consolidando posteriormente el producto obtenido en una etapa adicional. El tendón de Aquiles de este procedimiento es su baja rentabilidad, debido, por un lado, al coste elevado de las instalaciones y *por* otro, a la pequeña capacidad de producción.

La peletización se complementa con la sinterización, ya que permite la aglomeración de materiales muy finos que no podrían ser procesados por la vía de la sinterización, al mismo tiempo que evita los dispositivos mecánicos empleados en la formación de briquetas, a los que sustituye por otros más sencillos, si bien lo mismo que en el briquetado el aglomerado obtenido es sometido a tratamientos diversos con objeto de conseguir su consolidación.

La peletización queda diferenciada de otros procesos de aglomeración por el hecho de que las etapas de formación y consolidación están claramente diferenciadas y, además, porque la formación de bolas se efectúa por medio de choques entre los granos que integran el material, 1 imitándose los dispositivos mecánicos empleados en poner en contacto unas partículas con

otras.

Hay procesos en los que las técnicas mencionadas anteriormente se encuentran solapadas, así, en la sinterización se utilizan, a veces, mezcladoras que permiten una nodulización del producto como un paso previo a la sinterización. Por otro lado, en ocasiones, se ha recurrido en la peletización al empleo de finos de coque para disminuir el aporte térmico en el proceso de piroconsolidación.

Por último, en el briquetado se pueden hacer intervenir fuerzas de tensión superficial, como en el caso de la peletización.

2.4.- Teoría de la peletización

En este apartado nos vamos a referir exclusivamente, a la peletización por vía húmeda, que es la más utilizada en la práctica y que consiste en humedecer el material con un líquido que le moje, siendo el líquido normalmente agua.

El mecanismo del proceso está hoy día suficientemente aclarado, por lo menos en su parte fundamental; una de las primeras explicaciones se debe a Firth ⁽¹⁴⁾, quién demostró *que* haciendo rodar *un* mineral de *hierro* finamente dividido y ligeramente humedecido *por* un plano inclinado, manifestaba una tendencia a aglomerarse en partículas esféricas, con una densidad que era comparable a la obtenida cuando se compactaba el polvo a elevadas presiones. Sugirió, entonces, que estas presiones eran generadas en la superficie de la bola, en la que unas pocas partículas tomaban sobre sí todo el peso de la bola al rodar.

Este trabajo esbozaba los factores que controlan el proceso de formación de bolas verdes. Firth postuló que la facilidad con la que los finos podían ser peletizados era proporcional al área de contacto y que el tamaño de las partículas tenía un efecto marcado sobre la disponibilidad del material para ser peletizado.

En 1950, Tigerschiöld e Ilmoni ⁽¹⁸⁾ rechazaron esta teoría del área de contacto como el único medio para el desarrollo de bolas verdes. Aunque estaban de acuerdo en que el efecto de rodadura debía ejercer una fuerte compresión en las bolas, consideraron que, probablemente, el factor más importante era la tensión superficial del agua añadida, que actuaba como fuerza de compresión; esto se veía reafirmado por el hecho de que los polvos secos, no forman bolas por efecto de la rodadura y, además, cuando las bolas verdes se sumergen en agua se deshacen completamente.

Cuando un tubo capilar se sumerge en agua, la tensión superficial efectúa una succión en la intercara agua-aire que causa una elevación del nivel del líquido en el tubo. Una fuerza equivalente se ejerce sobre las paredes, que tiende a disminuir el diámetro del tubo. Pero un tubo capilar tiene las paredes suficientemente resistentes como para soportar este esfuerzo, no así las bolas verdes, cuyos granos pueden descolocarse y aproximarse disminuyendo el volumen de los vacíos intergranulares aumentando la densidad. Para que actúen las fuerzas de tensión superficial, es necesario que exista una interfase líquido-aire para lo cual tienen que coexistir tres fases.

Tigerschiöld e Ilmoni consideraron el correspondiente fenómeno, aplicado al caso de bolas verdes que podían suponerse como un sistema multicapilar. En los extremos de los capilares,

en la superficie de la bola, la succión capilar en la intercara aire-líquido, ejerce una fuerza positiva sobre los granos, Figura 1.

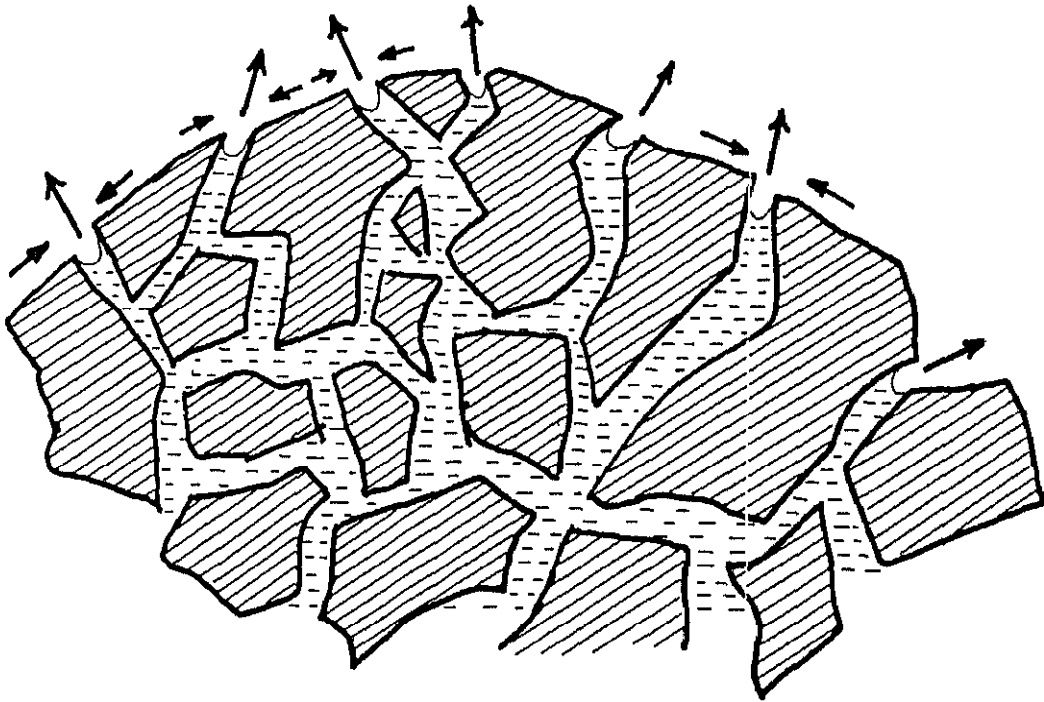


Fig.1 .- Conjunto partícula-película de agua.

Para las bolas verdes la altura en el capilar alcanzada es:

$$h = \frac{2 \cdot T \cdot \cos i}{r \cdot g \cdot \rho_l} \quad (2.1)$$

siendo : h = altura en cm.

T = tensión superficial en dinas/cm²

i = ángulo de incidencia del menisco con la pared

r = radio medio del poro en cm

g = aceleración de la gravedad 981 cm/s²

ρ_l = densidad del líquido g/cm³

Si es el agua la que moja los granos de mineral, al ángulo de incidencia es $i=0$, y por tanto $\cos i=1$; la densidad del agua es prácticamente 1 g/cm^3 , y la tensión superficial de $72,7 \text{ dinas/cm}^2$, quedando, por tanto, la expresión anterior de la forma:

$$h = \frac{0,15}{r}$$

Se ha demostrado mediante estudios de flujo de un líquido viscoso a través de un lecho compacto de polvo ⁽²⁶⁾, que el diámetro medio equivalente del poro es:

$$d_e = \frac{4 \cdot A}{p_m}$$

en la que A = área de la sección transversal,
 p_m = perímetro mojado.

Suponiendo que el espacio poroso del lecho pudiera ser considerado como un manojo de capilares paralelos, con un radio equivalente y con una sección transversal representativa de la forma promedio de la sección del poro, entonces:

$$d_e = \frac{4 \cdot V_h}{a}$$

en la que: V_h = volumen de los huecos,
 a = área superficial de los huecos.

El área superficial de los capilares se puede suponer que es la misma que la superficie del poro, y siendo V_s el volumen

del sólido, la porosidad será, Por definición:

$$\epsilon = \frac{V_h}{V_h + V_s}$$

y por tanto:

$$V_h = \frac{\epsilon}{1-\epsilon} \cdot V_s$$

$$d_e = 4 \cdot \frac{\epsilon}{1-\epsilon} \cdot \frac{V_s}{a}$$

La superficie específica S, se define como:

$$S = \frac{a}{\rho_s \cdot V_s}$$

donde : a = área de los poros

ρ_s = densidad del sólido

Si sustituimos esta expresión en la anterior, tenemos:

$$d_e = 4 \cdot \frac{\epsilon}{1-\epsilon} \cdot \frac{1}{\rho_s \cdot S}$$

Así el radio medio de los poros será:

$$r_m = 2 \cdot \frac{\epsilon}{1-\epsilon} \cdot \frac{1}{\rho_s \cdot S} \quad (2.2)$$

que sustituyendo en (2.1), nos queda:

$$h = 0,075 \cdot \frac{S \cdot \rho_s \cdot (1-\epsilon)}{\epsilon} \quad (2.3)$$

en la que h viene expresada en centímetros de columna de agua.

Como la altura h es inversamente proporcional al radio del poro, existirá una correlación entre la carga de rotura de la bola y el radio medio. Tigerschiöld e Ilmoni ⁽¹⁸⁾, calcularon el valor medio del radio a partir de la porosidad, la densidad del sólido y la superficie específica, llegando a la conclusión de que existía una correlación entre la carga de rotura de las bolas verdes y la superficie específica del concentrado.

La teoría expuesta, pone de manifiesto la importancia que tiene la tensión superficial en la cohesión de bolas verdes, y demuestra, que para conseguir la mejor calidad de bola, el contenido de la humedad es crítico, siendo el óptimo, aquel que permite formar un menisco de agua en cada poro.

Si carece de la suficiente cantidad de agua, aparecerán inclusiones de aire en la bola, que reducirán notablemente el efecto capilar, mientras que el exceso cubrirá la bola de una película coherente que anulará el efecto capilar. Según la ecuación (2.3), la resistencia de las bolas verdes estará controlada, no solo por la superficie específica y densidad del sólido, sino también por la porosidad de la bola. Es esencial, por tanto, aplicar una técnica adecuada a la preparación de bolas verdes.

Aun así esta teoría encuentra algunos detractores, es

aceptada por la mayor parte de los investigadores que están de acuerdo en reconocer que la tensión superficial, junto con la acción compactadora del sistema de fabricación de bolas verdes, son las causantes de las fuerzas de compactación.

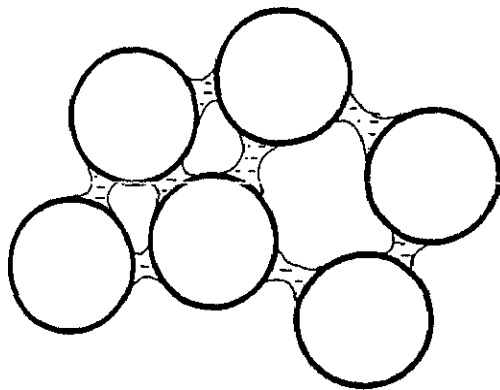
Mas recientemente, en el año 1958, Newitt y Conway-Jones¹²¹¹, estudiaron la teoría de la formación de bolas verdes, al tiempo que prestaban una atención particular al sistema partícula-agua.

Tomando como base los trabajos de Haines⁽²⁸⁾ y Fisher⁽²⁹⁾ en el campo de la mecánica de sólidos, describieron tres estados según el contenido de agua, Figura 2:

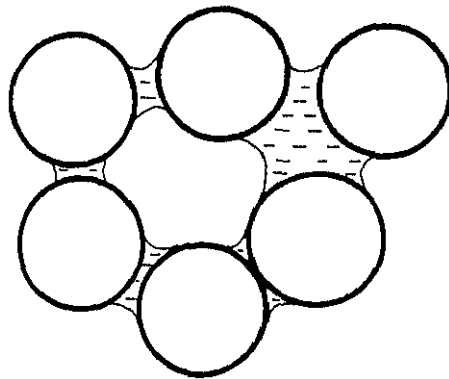
- 1.- Estado pendular, cuando el agua está presente solo en los puntos de contacto de los granos.
- 2.- Estado funicular, cuando algunos poros están totalmente rellenos de agua.
- 3.- Estado capilar, cuando la totalidad de los poros se encuentra rellena de agua, pero la superficie no está cubierta con una película de agua.

En el estado pendular, el líquido se mantiene en los puntos de contacto, haciendo de puente entre las partículas. El número de puntos de contacto sobre una partícula, es función de su tamaño y de la geometría superficial.

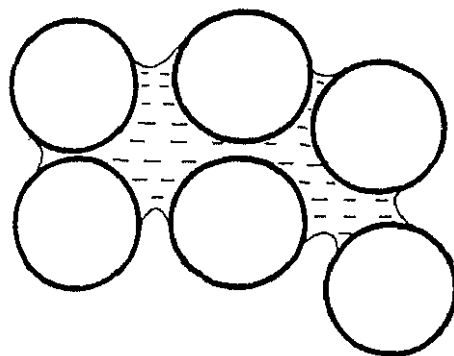
Considerando las fuerzas de equilibrio y despreciando la gravedad, Newitt y Conway-Jones, desarrollaron un modelo que explicaba la formación de puentes en el estado pendular. La fuerza cohesiva es una combinación de dos factores principales; por un lado, la tensión superficial, y por otro, la presión de



(1) Pendular



(2) Funicular



(3) Capilar

Fig. 2.- Estados de saturación del líquido en un agregado empaquetado al azar.

succión generada por la curvatura del menisco del líquido en la intercara aire-agua, Figura 3.

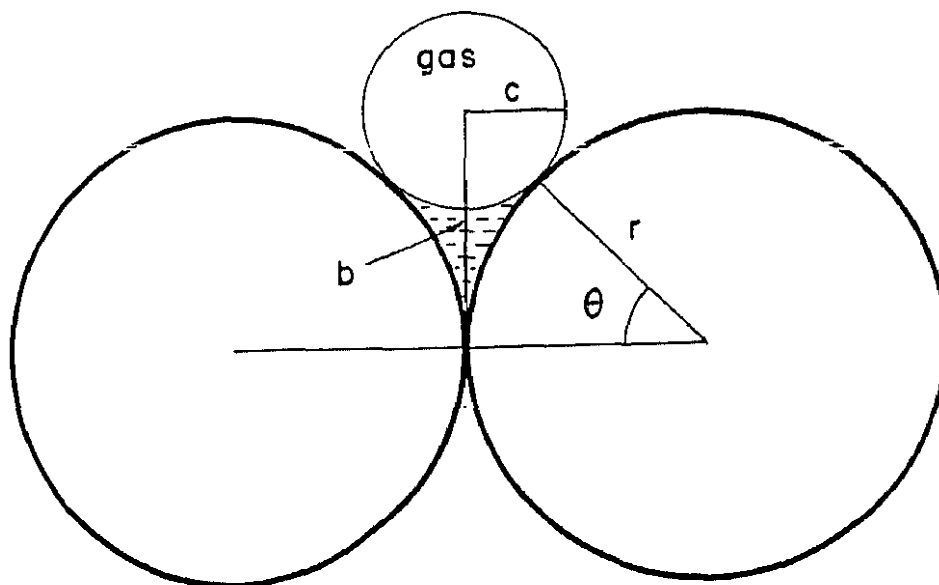


Fig. 3.- Intercara sólido-líquido-gas para partículas en contacto

Considerando la geometría, se podría escribir:

$$F \approx F_t + F_s$$

Siendo: F_t = Fuerza debida a la tensión superficial,

F_s = Fuerza debida a la succión generada.

Para:

$$F_t = 2 \cdot x \cdot b \cdot T$$

donde T es la tensión superficial y

$$F_s = \pi \cdot b^2 \cdot \Delta P$$

siendo ΔP el incremento de presión debido a la curvatura del radio en la interfase gas-líquido, A partir de la ecuación de Laplace, puede calcularse ΔP :

$$\Delta P = T \cdot \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{b} \right)$$

Sustituyendo, nos queda:

$$F_g = \pi \cdot b^2 \cdot T \cdot \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{b} \right)$$

y de aquí tenemos:

$$F = 2 \cdot \pi \cdot b \cdot T + \pi \cdot b^2 \cdot T \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{b} \right)$$

o también:

$$F = \pi \cdot T \cdot (b+c) \cdot \frac{b}{c}$$

Así, la fuerza cohesiva en el estado pendular, es una función de la tensión superficial T , del radio de curvatura c , y del radio del puente toroidal b .

Pueden expresarse b y c como función del radio de las partículas en contacto y del ángulo formado entre las dos partículas y el punto de contacto del menisco, que en la figura 3 está designado como θ , y así tenemos:

$$c = r \cdot (\sec \theta - 1)$$

$$y, \quad b = r. (1 + \tan \theta - \sec \theta)$$

si estos valores los sustituimos en la ecuación anterior, tenemos :

$$F = \pi . T . \frac{(1 + \tan \theta - \sec \theta) . r . (1 + \tan \theta - \sec \theta) . r . (\sec \theta - 1)}{r . (\sec \theta - 1)}$$

que puede simplificarse, quedando:

$$F = 2 \cdot \frac{r \cdot r \cdot T}{1 + \tan \frac{\theta}{2}}$$

Según ésta expresión, F se incrementa con la disminución del valor del ángulo θ , y esto supone que la tensión de la bola en el estado pendular, se incrementa conforme desciende la humedad, considerando las partículas como esféricas. Esto es debido a que el radio de curvatura c del menisco decrece y hace aumentar la presión.

Para partículas con otras formas, tal vez el incremento de presión, puede no ser suficiente para contrarrestar la pérdida de humedad y la fuerza cohesiva se haga tan pequeña que llegue a 0.

Considerando las bolas verdes en el estado capilar, la separación de agua, por evaporación o por otros medios, producirá una curvatura de la superficie del agua en el intersticio, y dará lugar a un potencial de succión en la bola. Su valor se incrementará rápidamente a medida que la humedad vaya

descendiendo hasta un valor conocido como la "succión de entrada", que es el momento en el que empieza a **entrar** aire **en** el poro.

Una vez alcanzado éste punto, la succión permanecerá prácticamente constante hasta aproximarnos al estado pendular. La "succión de entrada", o potencial de succión, da una medida de las fuerzas resultantes que tienden a mantener las partículas juntas. Para un aglomerado con partículas empaquetadas al azar y de forma irregular, pero de tamaño aproximadamente unfforme, la succión de entrada P_e toma el valor:

$$P_e = K_1 \cdot \frac{(1-\epsilon)}{\epsilon} \cdot \frac{T}{r} \quad (2.4)$$

donde : K_1 es una constante que tiene un valor de 4,
 ϵ = porosidad
 T = tensión superficial
 r = radio medio de la partícula.

Los cálculos indican que la tensión cohesiva para partículas **esféricas** en el estado capilar, es tres o cuatro veces mayor que en el estado pendular.

La tensión cohesiva en **el** estado funicular, se puede calcular quedando de una magnitud intermedia entre el estado pendular y el capilar, dependiendo del grado de humedad.

Como primera aproximación, la tensión cohesiva puede escribirse como:

$$f = s.P \quad (2.5)$$

donde s es el grado de saturación de los huecos.

La ecuación presupone una distribución uniforme de la humedad. Esta hipótesis considera que la tensión mecánica del granulo, está directamente relacionada con las fuerzas cohesivas durante su formación, y dependerá, por tanto, del contenido de humedad.

La determinación de la resistencia mecánica de las bolas verdes, por un lado por Newitt y Conway-Jones ⁽²⁷⁾, y por otro por Greaves y English ⁽³⁰⁾, demostró que el tamaño de la bola y su resistencia mecánica estaban relacionados mediante una ecuación de la forma:

$$R = K_2 \cdot D^2$$

siendo R = carga de rotura de una bola,

D = el diámetro,

K_2 = una constante.

Mas adelante, Newitt y Conway-Jones, ensayando bolas verdes de arena, se encontraron con que la carga de rotura presentaba un máximo, para después caer rápidamente cuando estaban secas. Parecía ser que el incremento inicial en la tensión, correspondía con la evaporación del exceso de humedad, y así se generaba la succión de entrada en el poro. Posteriormente, al secarse la bola, la tensión disminuía a medida que se alcanzaba el estado funicular.

Si la tensión de la bola verde es proporcional a la fuerza cohesiva teórica, y el modo de rotura es invariable, la constante

K_2 puede definirse como:

$$K_2 = C \cdot f$$

donde C es el factor de cohesión, que dependerá del mecanismo mediante el cual se produzca la rotura del grano; y f es la fuerza cohesiva que podrá expresarse en términos de potencial de succión en la forma de la ecuación (2.5).

De esta forma, C, s y P, pueden medirse y, tras una serie de ensayos, Newitt y Conway-Jones ¹ llegaron a la conclusión de que existía una correlación entre estos valores y que tenía la forma:

$$C = \frac{K_2}{s \cdot P} = 0,7$$

El punto de máxima resistencia a la compresión, coincide con un estado de humedad próximo a la saturación. Aquí, se puede suponer que:

$$s \cdot P \propto P$$

y por tanto:

$$K_2 = \frac{L}{D^2} = C_s \cdot P = C \cdot 4 \cdot \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \cdot \frac{T}{r}$$

en función del diámetro sería:

$$K = C \cdot 8 \cdot \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \cdot \frac{T}{d} \quad (2.6)$$

siendo d el diámetro medio del poro, que se puede expresar de la forma siguiente:

$$d = \frac{K_a}{K_v} \cdot \frac{1}{\rho \cdot s} \quad (2.7)$$

siendo: K_a = un factor del área de la partícula,
 K_v = un factor volumétrico de la partícula,
 s = superficie específica,
 ρ = densidad del sólido.

De las ecuaciones (2.6) y (2.7), nos queda:

$$K = 8 \cdot C \cdot \frac{K_v}{K_a} \cdot \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \cdot T \cdot \rho \cdot s$$

Esta relación explica la dependencia de la resistencia de la bola del factor K que, a su vez, depende de la tensión superficial, la porosidad y la superficie específica.

Los valores de K calculados mediante esta ecuación, no son muy correctos cuando en la bola intervienen partículas de diámetros variados.

Por otro lado, Kono ⁽³¹⁾ y Ende11 ⁽³²⁾ examinaron experimentalmente la influencia de las variables operacionales sobre la porosidad de los pelets producidos en granuladores continuos. Kono representó gráficamente la relación que existe entre las fuerzas de cizalladura, la porosidad, y el tiempo de residencia de los gránulos.

Por último, Ouchiya ⁽³³⁾ hace un estudio sobre la cinética del proceso de compactación de los pelets en 1 a etapa de granulación.

2.4.1.- Consideración sobre otras fuerzas que afectan al proceso de formación de bolas verdes.-

Se han realizado cálculos para conocer si en el proceso de *formación* de bolas, habría que tener en cuenta las fuerzas de *van der Waal's*, electrostáticas o las debidas a capas de agua absorbidas,

H. Rumpf⁽³⁴⁾, hizo una revisión de todas estas fuerzas. Los cálculos que se hicieron refiriéndose a las fuerzas electrostáticas, demostraron que estas, incluso en las condiciones ideales de considerar que las partículas positivas y negativas, ordenadas alternativamente como en un cristal iónico, eran demasiado pequeñas como para tener algún significado, ya *que* las cargas electrostáticas pueden solamente tener un valor significativo en sistemas de partículas no conductoras, o bien, en conductoras pero cubiertas de una capa aislante; estas condiciones no se producen en el caso de formación de bolas verdes, porque la capa de agua que envuelve los granos, las transforma en conductoras.

Las fuerzas de *van der Waal's* también resultaron ser de escasa importancia. Estas fuerzas se ven muy afectadas por la distancia de separación de las partículas y solamente son operativas, cuando las partículas están estrechamente unidas. De todas formas es posible que las fuerzas de *van der Waal's* reales, sean más grandes que las calculadas, debido a la influencia del agua absorbida.

La adsorción de humedad, relleno de los huecos y pequeñas grietas superficiales formando una capa coherente, se consideraba que era capaz de reducir la distancia entre las superficies

esféricas, y podría ser , en principio, que la proximidad de las capas absorbidas, e incluso su mutua penetración, diera como resultado una tensión más alta que la de las fuerzas capilares.

Existe, no obstante, desacuerdo sobre la validez de las fuerzas de van der Waal's para alcanzar proporciones significativas para la mayor parte de las menas de hierro pulverulentas, ya que, la forma tan irregular de los granos, reduce considerablemente el dominio de tales fuerzas, restringiéndolo solo a áreas muy pequeñas en los puntos de contacto. Esto reduce la fuerza de unión a términos despreciables, incluso aún en presencia de capas de agua; no así cuando se trata de minerales en forma de placas u hojuelas, que se encuentran estrechamente empaquetadas en orientaciones paralelas; en este caso las fuerzas de Van der Waal's pueden alcanzar un valor apreciable.

Por último, en el trabajo de Goldstick ⁽³⁵⁾, se discutió la posibilidad de que las fuerzas magnéticas contribuyeran a la formación de las bolas verdes.

Cap ítu 1o 3

PRODUCCION DE BOLAS VERDES

3.- PRODUCCION DE BOLAS VERDES

La preparación del mineral, la adición de aditivos y aglomerantes, la formación de bolas verdes y su endurecimiento final, son las etapas decisivas para producir un pelet con las características necesarias para su manejo y comportamiento óptimo en el proceso de reducción. Para obtener pelets con una calidad uniforme y óptima, los aparatos para la formación de bolas, son suficientemente versátiles para tratar minerales con diferentes propiedades. La mayor parte de los aparatos que se usan hoy día, eran conocidos desde hacia tiempo; durante muchos años se habían estado utilizando para propósitos similares al de la peletización, como los dispositivos mezcladores, lo cual supuso una ventaja a la hora de producir bolas a escala industrial. No obstante, estos equipos han sufrido una adaptación especial a las condiciones requeridas para la peletización siderúrgica. Durante el diseño y desarrollo de las plantas de fabricación, muchos de estos aparatos se han visto sujetos a modificaciones con el objeto de obtener de ellos un rendimiento óptimo y una operación económica rentable.

En la nodulización es necesaria una buena mezcla para asegurar que las bolas verdes tengan una composición similar y que se mantenga en los pelets consolidados.

En la formación de bolas es posible conseguir, mediante una granulometría adecuada, relaciones de proximidad entre los distintos componentes con tamaños inferiores al *diámetro* de la bola verde. Estas relaciones facilitan *la reacción* química entre los componentes, y ayudan a conseguir las estructuras previstas.

Los equipos granuladores más ampliamente utilizados

comprenden un tipo de aparatos en los que el crecimiento de las bolas se consigue mediante colisiones al azar en *un* lecho de partículas húmedas, colisiones que pueden conseguirse mediante agitación, o lo que es más frecuente, mediante rodadura. Rumpf⁽³⁶⁾ demostró que no es necesario prescribir un movimiento u orden a las partículas, sino que los gránulos comienzan a formarse tan pronto como una de ellas se mueve con relación a otra con probabilidades de colisión. El mezclado, la rodadura, el movimiento vibratorio, e incluso el movimiento *en un* lecho fluido, son suficientes para que las bolas comiencen a formarse.

El *proceso* de formación exige choques entre las partículas, y que éstos sean *inelásticos*, dando lugar a un conjunto con una mínima consolidación, *por lo que la agitación* está limitada, ya que una agitación excesiva supondría la rotura del *gránulo* formado primeramente.

El crecimiento de los *nódulos* exige posteriormente, la captura de una *nueva* partícula por un agregado de tamaño considerable, que a su vez determina *una* selección de la misma en función de las características superficiales del agregado, cuyo crecimiento se desea. Durante este proceso la estructura inicial puede condensarse, disminuyendo los espacios entre partículas y segregando agua en la superficie.

Normalmente los equipos para la formación de bolas verdes se dividen en dos grandes grupos, tambores y discos, aunque, claro esta, existen otros de uso menos extendido que no se clasifican en estos dos.

La investigación ha puesto de manifiesto la dependencia que para la formación de las bolas verdes tiene el contenido de

humedad ; cuando éste es bajo, el material que se carga en el equipo de boleó, se adhiere a la superficie, y cuando se separa no rueda sino que se desliza por la pared del equipo; cuando la humedad es alta, el material tiende a unirse formando masas plásticas de gran tamaño, que no son esféricas, ruedan difícilmente y se fragmentan en trozos menores que vuelven a unirse en las zonas de reposo del equipo. Por tanto para la formación de bolas verdes de calidad, el contenido de humedad es crítico; puede variar de un mineral a otro, pero por termino medio se sitúa en torno al 10% en peso. Las bolas que se forman con contenidos de humedad bajos, tienden a ser frágiles y por tanto inútiles para los procesos posteriores: las que se forman con contenidos de humedad altos, tienden a ser plásticas y se deforman fácilmente con la presión o los golpes.

Kapur y Fuersteneau ⁽³⁷⁾ 1 llevaron a cabo distintos ensayos usando caliza humedecida como material de aporte en un tambor peletizador; mediante técnicas fotográficas controlaron el tamaño de bola, quedando de manifiesto que éste dependía del número de revoluciones del tambor.

El crecimiento de la bola se efectúa en tres etapas claramente diferenciadas. En la primera, se forma un núcleo, que sirve de punto de comienzo del proceso, de aproximadamente 1 mm de diámetro y tiene un ligero exceso de agua, que le confiere una cierta característica de plasticidad. Cuando dos de éstos núcleos entran en colisión, el exceso de humedad disponible efectúa la cohesión o coalescencia de ambos gránulos a través del área de contacto. De esta forma se reduce el área y por tanto la energía superficial del sistema; el núcleo formado presenta una configuración energéticamente estable. El crecimiento del núcleo parece estar relacionado con su superficie específica en vez de

estarlo con el área específica del material de aportación.

En la segunda etapa o período de transición, el **núcleo**, después de **suf**rir una acción de rodadura, aumenta de tamaño **y** se le puede considerar como una pequeña bola multicapilar, cubierta por una delgada capa de agua. Los huecos de los poros decrecen con el movimiento, y la fuerza capilar hace agrupar los granos estrechamente unos contra otros, haciendo segregar el agua sobrante hacia el exterior. Por tanto, la cáscara que envuelve al gránulo es relativamente **plástica** y la bola puede crecer rápidamente coalesciendo con otras bolas similares o con el polvo de alimentación.

En la tercera etapa, **también** llamada de crecimiento, los **gránulos**, compuestos por una zona interior densamente empaquetada y rodeados por una capa mas húmeda, crecen fundamentalmente de dos formas distintas. Por un lado, la bola en su movimiento de rodadura, puede ir asimilando pequeñas **partículas** que proceden del material de aporte; este proceso hace que el gránulo crezca por la formación de sucesivas capas **concéntricas**. Por otro lado, puede que dos o más gránulos ya formados se unan entre sí para formar otro mayor, es lo que se llama crecimiento **por asimilación**. Aparte de estos procesos mencionados, también pueden presentarse otros dos: uno de ellos, consiste en la incorporación en la bola de pequeños fragmentos de bolas rotas y crecimiento por capas, y el otro, incorporando el material fino que procede de bolas débiles que se han degradado por abrasión, por el efecto de rodadura. En la Figura 4, se esquematizan estos **cuatro procesos**.

Durante la **formación** de bolas, paralelamente se desintegran un cierto numero de ellas, originándose una selección, en la que

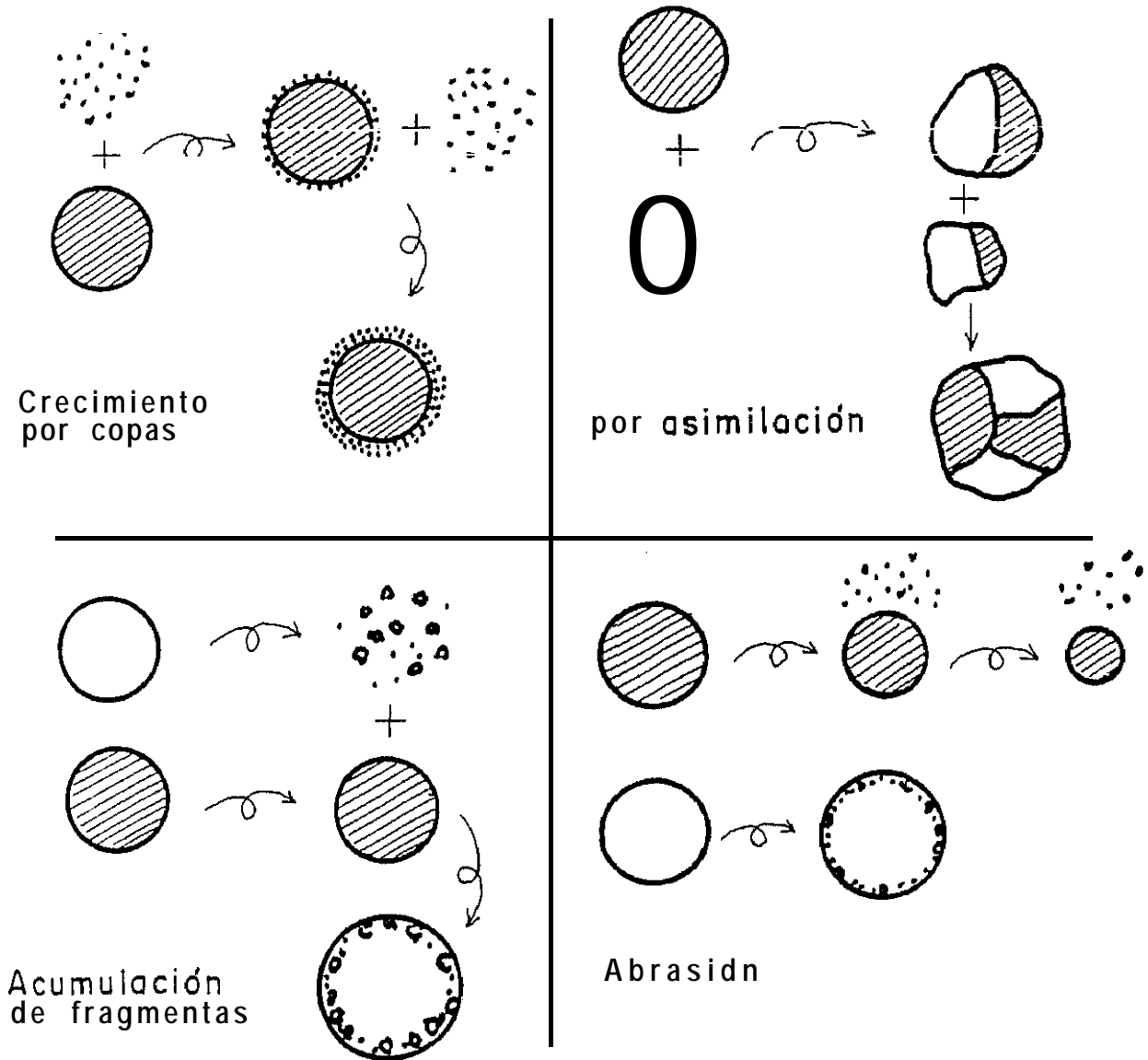


Fig. 4.- Procesos de formación de bolas verdes.

entran en juego fuerzas de distinto signo, consiguiéndose con ello que solo las bolas estables sean las que predominen.

3.1.- Discos peletizadores.

Los discos peletizadores ya *fueron* utilizados en la industria del cemento y de los fertilizantes antes de que su aplicación en el campo de la siderurgia se llevara a cabo hacia los años 1949/1950 ⁽³⁸⁾.

Este sistema consiste, esencialmente, en un cilindro recto abierto, tal como se indica en la Figura 5, que gira sobre su eje de simetría con una inclinación dada respecto de la horizontal; éste ángulo de inclinación es variable, como también suele serlo la velocidad de rotación. En él se introducen los materiales, el de alimentación y el reciclado, añadiendo el agua mediante unos conos pulverizadores que se encuentran situados sobre el disco. Hay que prestar un especial cuidado en la ubicación de los sprays ya que de ello depende la humectación homogénea del producto. También es importante el tamaño de la gota del spray, que está en función del tamaño de partícula del material de alimentación.

El disco dispone de unas rasquetas que rozan con la base del mismo, y cuya misión consiste en desprender de la superficie el material que se quede pegado a ella. Esto además hace incrementar la fricción entre el disco y la carga proporcionando una buena rodadura.

La posición relativa del punto de alimentación y de la ubicación de los sprays influye en el tamaño y estructura de los gránulos formados. Klatt ⁽³⁹⁾ descubrió que cambiando la posición

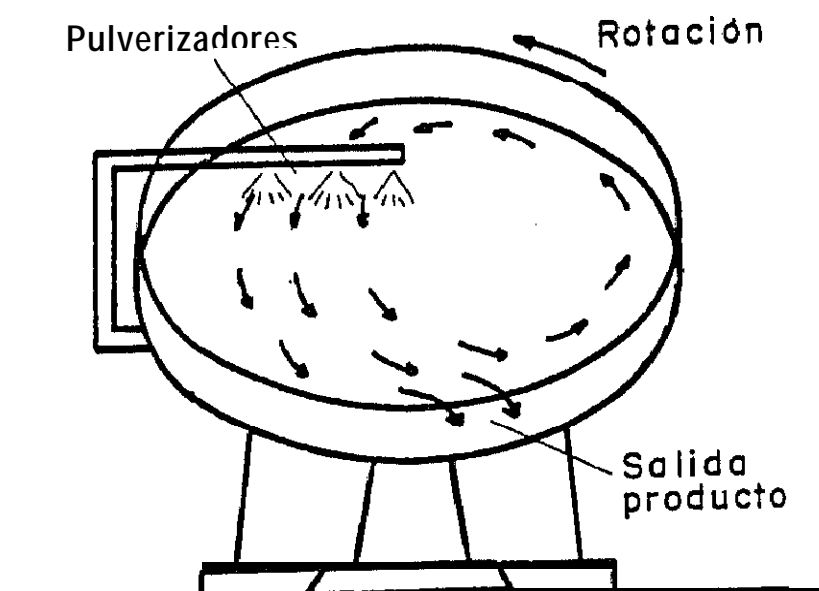
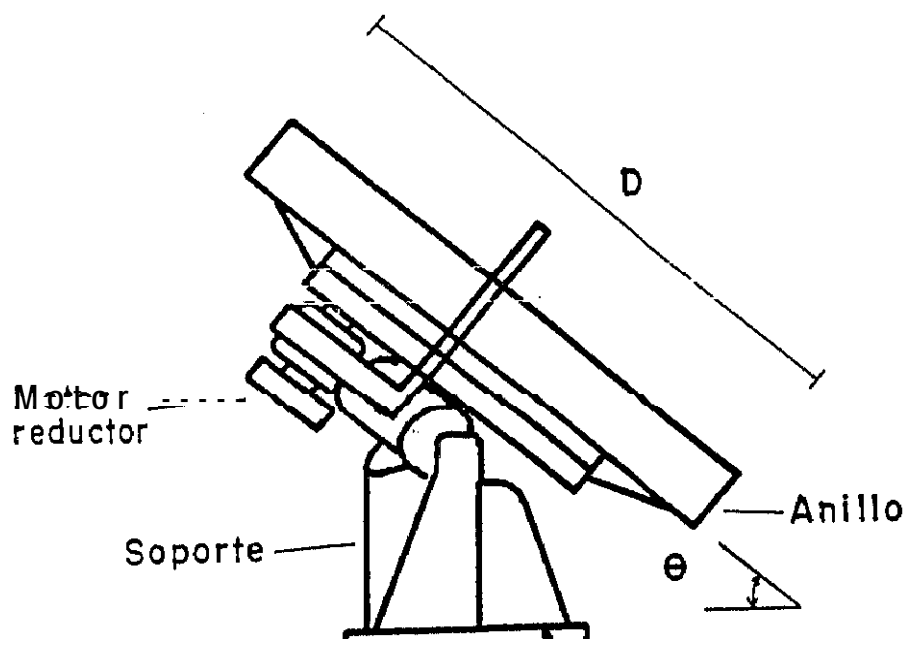


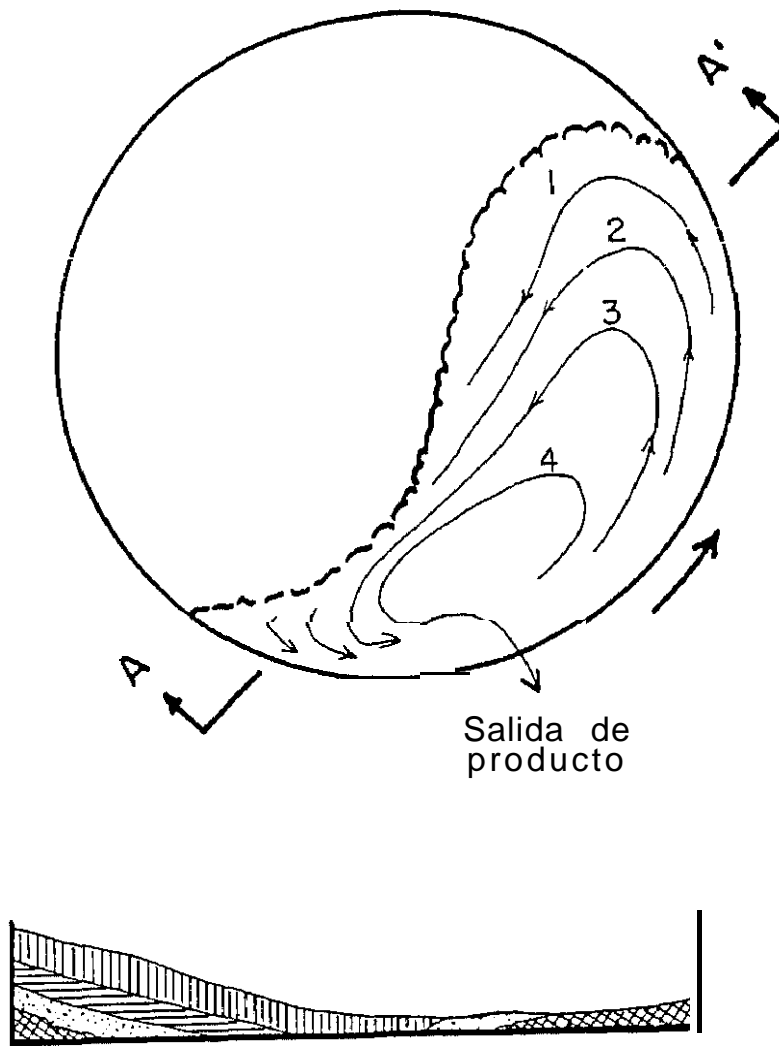
Fig. 5.- Disco peletizador

de los pulverizadores y de la alimentación, pasaban los gránulos de formarse mediante capas concéntricas a hacerlo por un proceso de asimilación. Si se moja directamente el material de entrada se favorece la formación de gránulos. Si se humedecen parcialmente los gránulos y se alimenta con un producto seco se favorece el crecimiento por capas.

Una de las principales características de los discos peletizadores es su pronunciado efecto sobre la segregación de las bolas según su tamaño. Efecto que se aprovecha para descargar las de mayor diámetro, mientras que las pequeñas cuentan con un tiempo de residencia adicional que les permite crecer. De esta forma los discos proporcionan un material con una estrecha distribución de tamaños, y por tanto, reducen considerablemente las etapas de cribado y reciclado.

Otra característica de la segregación de los gránulos por su tamaño, es que estos siguen trayectorias diferentes en el disco peletizador, como se ve en la Figura 6. En el movimiento del disco, las bolas de mayor diámetro ruedan *mejor que los finos* de la carga, que tienen una resistencia a la fricción mas elevada; así, el material de alimentación se ve forzado a seguir una trayectoria exterior amplia, los núcleos siguen un camino mas cerrado, y así sucesivamente conforme aumenta el diámetro del gránulo.

En este estudio el tamaño se ha controlado aumentando la zona de nodulización, añadiendo carga húmeda y con la adición de agua complementaria en porciones adecuadas, de este modo la zona de *crecimiento* queda reducida. En la Figura 7, se esquematiza la forma de nodulización empleada en este trabajo.



CORTE A-A'





	Material de alimentocidn	1
	Nucleos	2
	Pequeños gránulos	3
	Gránulos ya formados	4

Fig. 6.- Segregación por tamaño en un disco.

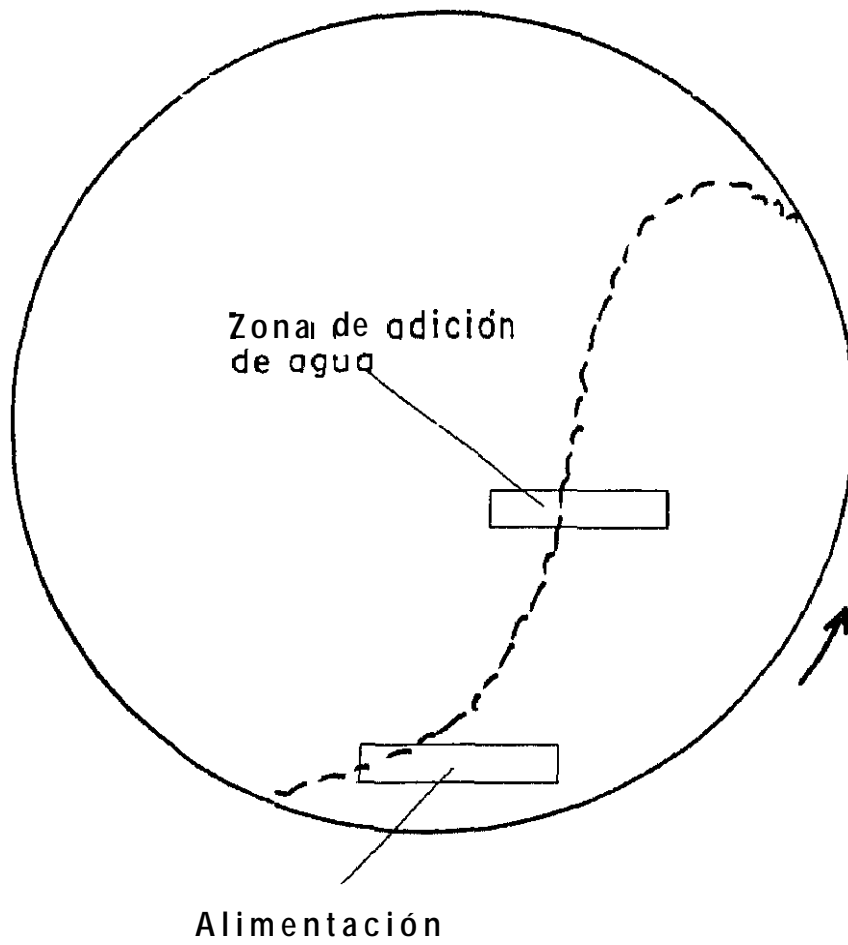


Fig. 7.- Disposición empleada

El efecto de la velocidad e inclinación del disco sobre la segregación ha sido estudiada de forma exhaustiva por Ball ⁽⁴⁰⁾. En su análisis matemático, Bazilevich ⁽⁴¹⁾ atribuyó la segregación a un incremento del ángulo de reposo junto con un decrecimiento del tamaño de partícula.

El ángulo de inclinación del disco esta relacionado con el tamaño del granulo formado. Gründer y Hildenbrand ⁽⁴²⁾, encontraron que, cuando la inclinación del disco varia de 45° a 55°, el diámetro de la bola decrece entre el 23 y el 52X, dependiendo del tipo de polvo empleado y de la **forma** de añadir el agua. Según distintos autores, pueden conseguirse gránulos de muy pequeño tamaño aumentando el ángulo de inclinación, llegándose incluso a 0,4 mm de diámetro ^{(43),(44)}. El tamaño mínimo del pelet queda limitado a diez veces el diámetro de partícula, lo que determina para cada nódulo inicial una cantidad mínima de 1000 partículas. No obstante, cuando el ángulo es demasiado grande, la fricción entre el polvo y la superficie del disco se hace demasiado baja, corriéndose el riesgo de que el proceso se detenga. El ángulo medio de inclinación para los discos se sitúa entre los 45° y 70°.

Esta generalmente aceptado que la velocidad de rotación del disco, sea función de la raíz cuadrada de su diámetro. No obstante, hay que tener en cuenta también el ángulo de inclinación θ . La fórmula propuesta por Pietsch ⁽⁴⁵⁾ es:

$$n = 42,3 \cdot \sqrt{\frac{\sin \theta}{D}}$$

donde: n = velocidad de rotación en r.p.m. y
 D = el diámetro del disco en metros.

Macavei ⁽⁴⁶⁾, llegó a expresiones algo más complicadas; para la velocidad de giro del disco, n :

$$n = 16,75 \cdot \sqrt{(V_0 - V_1) \cdot \left(\frac{K}{r^3}\right)^{1/2}}$$

y para la velocidad límite de rotación, n_0 :

$$n_0 = 15,30 \cdot \sqrt{(V_0 - V_1) \cdot \left(\frac{K}{r^3}\right)^{1/2}}$$

donde :

$$K = \sin \theta - \frac{2 \cdot \pi \cdot \theta}{360} \cos \theta$$

$$V_0 = \sqrt{(2 + \sqrt{3}) \cdot r \cdot g \cdot \sin \theta}$$

$$V_1 = \sqrt{\frac{\sqrt{3}}{3} \cdot r \cdot g \cdot \sin \theta}$$

Macavei, tabuló los valores de n y n_0 en todo el intervalo

que va desde 0 a 90 grados para el ángulo θ , para tres discos con diámetros diferentes, poniéndose en evidencia que las revoluciones del disco son función de la raíz cuadrada del diámetro, pero la influencia del grado de inclinación es una función más complicada.

En las ecuaciones anteriores no se han tenido en cuenta las fricciones del material que va a ser objeto de granulación. Papadakis y Bombled⁽⁴⁷⁾, propusieron la siguiente fórmula:

$$n = 42,3 \sqrt{\frac{\sin \theta - \sin \varphi}{D}}$$

en donde φ es el ángulo de reposo del material que va a ser granulado. Bazi levich⁽⁴¹⁾, también tuvo en cuenta el ángulo de reposo del material y llegó a una expresión de la forma:

$$n = 42,3 \sqrt{\frac{\sin (\theta - \varphi)}{D \cdot \cos \varphi}}$$

El diámetro del disco debe ser, en primera aproximación, función de la capacidad de producción. Murty y Venkatesham⁽⁴⁸⁾ llegaron a la conclusión de que la capacidad de producción de un disco es proporcional a su brea superficial, a la altura del anillo y a la velocidad de rotación. Si se supone la velocidad de rotación y la altura del anillo proporcionales a la raíz cuadrada del diámetro, queda:

$$C = K \cdot D^2$$

en la que la capacidad de producción C , está expresada en toneladas por hora, D en metros y K es una constante que tiene un valor entre 1,5 y 2,5, dependiendo de la naturaleza del mineral.

La relación entre el diámetro del disco y la altura del anillo afectan al tiempo de residencia, a la acción clasificadora y a la densidad y esfericidad del gránulo. En la práctica la altura del anillo varía entre 0,1 y 0,3 veces el diámetro.

Disponemos de un disco que varia simultáneamente la inclinación y la velocidad, regulando así la distribución de la carga y las constantes del aglomerado producido.

3.2.- Tambores peletizadores

Los tambores peletizadores fueron desarrollados a partir de los equipos de mezclado que existían en las plantas sinterizadoras. Hacia el año 1956 estaban tan extendidos, que prácticamente, casi todas las plantas industriales de los EEUU y Suecia estaban equipadas con dichos aparatos. Debido a la simplicidad de su funcionamiento y a que su operatividad es sencilla, el tambor peletizador está ampliamente extendido, no solo en la industria siderúrgica, sino también en la de los fertilizantes.

En esencia, un tambor peletizador está formado por un cilindro abierto en sus dos extremos, que gira sobre su eje ligeramente inclinado sobre la horizontal y equipado con: pulverizadores para rociar el agua, sistema de alimentación del polvo y unas rasquetas para evitar que el material quede pegado

a las paredes. En la Figura 8, se recoge el esquema de un tambor peletizador.

Los sólidos son humedecidos en el primer tercio del tambor, por uno o más pulverizadores, directamente sobre el lecho de sólidos,

Las rasquetas incorporadas , están dispuestas de tal modo *que* permiten dejar una fina película de material adherido a la superficie del tambor, con el objeto de aumentar la fricción entre las paredes y la carga, y proporcionar una buena acción de rodadura. Ultimamente, y para la industria siderúrgica, se ha sustituido la rasqueta tradicional estática por otra móvil de forma cilíndrica.

La peletización en tambor se funda en los mismos principios que la peletización en disco ^{(49),(50),(51),(52)}.

El parámetro más fácil de fijar es la velocidad de giro, y esta, al igual que en el disco peletizador es función de la raíz cuadrada del diámetro. Brook ⁽⁵³⁾, sugirió que la óptima velocidad rotacional es la mitad de la velocidad crítica, siendo esta, la velocidad a la que el material deja de rodar para quedar "pegado" en la pared y girar con el tambor por efecto de la fuerza centrífuga.

Si la velocidad de rotación es demasiado lenta, la carga no rueda sino que se desliza y no se forman los gránulos.

Si la velocidad es demasiado rápida, la carga avanza pegada a la pared por la fuerza centrífuga, hasta que la fuerza de gravedad se hace mayor y la carga abandona el contacto con el

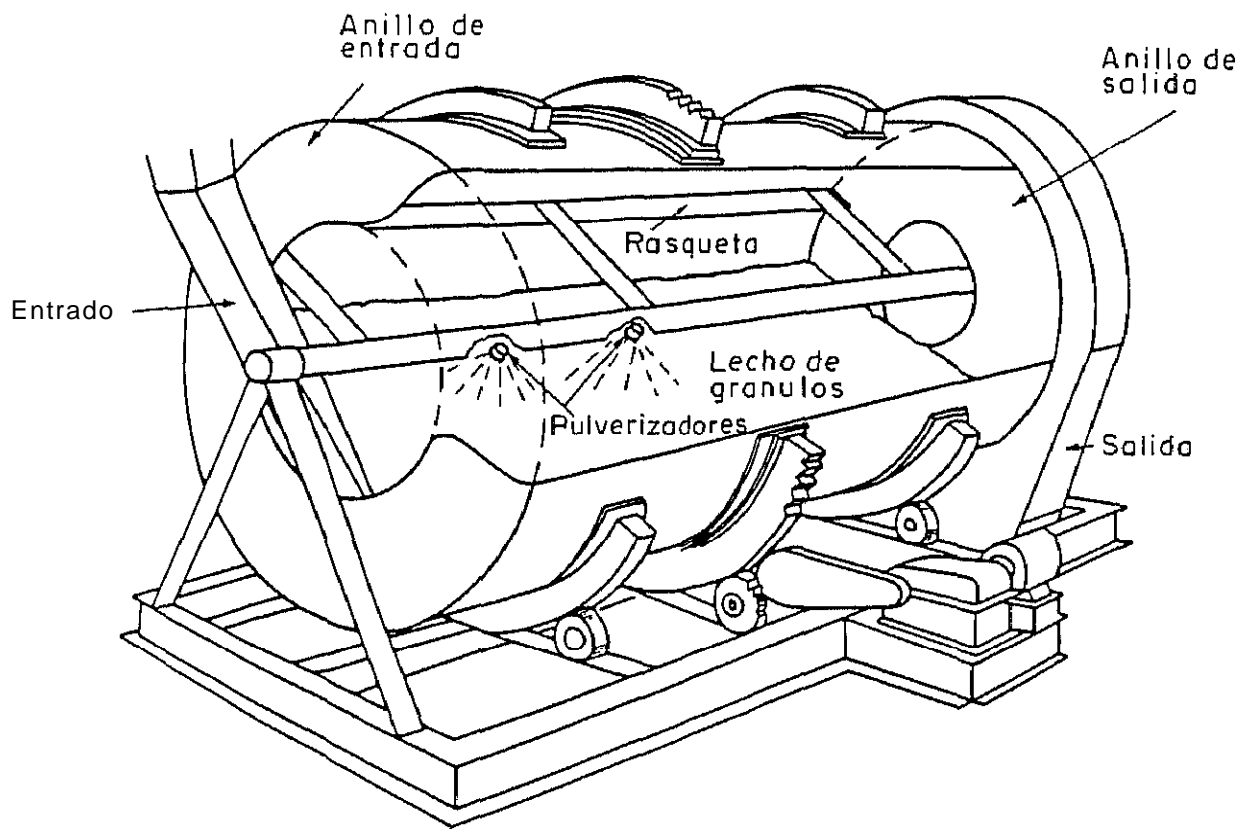


Fig. 8.- Tambor pel etizador.

tambor desplomándose, en caída libre, con la consiguiente rotura y abrasión de los gránulos que pudieran haberse formado.

La relación entre la longitud del tambor y su diámetro, está comprendida entre 2,5 y 3,5; y el ángulo de inclinación con respecto a la horizontal es aproximadamente de seis grados.

El tiempo de residencia viene dado por la expresión de Bavard ⁽⁵⁴⁾,

$$T = \frac{0,037 (\varphi + 24) \cdot L}{n \cdot D \cdot S}$$

donde :

- T = Tiempo de residencia
- φ = Ángulo de reposo del material
- L = Longitud del tambor en pies
- n = Revoluciones por minuto
- D = Diámetro del tambor en pies
- S = Pendiente del tambor (en pulg/pie)

En el disco, el tiempo de residencia es el tiempo de crecimiento de las bolas, pero en el tambor no es así, el tambor no actúa como clasificador y es necesaria una etapa adicional de cribado para separar las bolas gruesas de las pequeñas, lo que exige un reciclado posterior.

La operación del tambor debe cumplir tres requisitos: la velocidad de rotación, la profundidad del lecho de material y el tiempo necesario para la operación.

La capacidad de producción puede incrementarse aumentando

el diámetro y la longitud. Una vez fijado el diámetro, la profundidad del lecho y la velocidad de giro, quedan también establecidas; en cuanto al tiempo de residencia, puede modificarse variando el ángulo de inclinación.

El proceso de formación de bolas en el tambor peletizador es bastante sensible al contenido de humedad, pequeños cambios alteran la velocidad de crecimiento de los núcleos, y pueden incluso llegar a detener el proceso.

Los discos y los tambores son unidades que operan conforme a los mismos principios básicos. El consumo de agua, las propiedades de las bolas verdes, la adición de aditivos, etc., no se ven influidas por uno u otro sistema. La gran diferencia es la clasificación por tamaños que se produce en el disco, y que no ocurre en el tambor, obligando a un cribado posterior y a la recirculación de una parte importante del material.

Las diferencias se pueden resumir como sigue:

- El tambor es mas sensible que el disco a las fluctuaciones de la alimentación.
- La calidad del producto es semejante en ambos sistemas.
- A la salida del tambor es necesaria una etapa de cribado y la consiguiente recirculación,
- La etapa de cribado no es necesaria en el caso de la peletización en disco, a menos que se exija un margen muy estrecho de dimensiones.

3.3.- Otros dispositivos

Se han desarrollado otros sistemas alternativos de los discos y tambores, unos son diferentes pero otros se pueden considerar como modificaciones, como ocurre con el caso del disco llamado "plati 1 lo volante", que en realidad es un disco semejante en la forma a un plato; o como ocurre también con el tambor con conos interiores.

El cono peletizador se puede considerar como la unidad de peletización más importante después del disco y del tambor. En algunas plantas industriales de los EEUU se ha utilizado con profusión. Puede considerarse, a todos los efectos, como un híbrido entre un tambor y un disco peletizador. La formación de bolas verdes se efectúa de manera análoga a los otros dos sistemas ya descritos. Al igual que el disco, realiza una clasificación por tamaño de las bolas, haciéndose innecesario un cribado posterior.

Los granuladores mezcladores, son aparatos que trabajan de forma intermitente. Por su diseño, fuerzan a las partículas a mezclarse y ponerse en contacto unas con otras, formándose los gránulos por un proceso de deslizamiento bajo una ligera presión. En presencia de agua pueden desarrollarse las fuerzas capilares necesarias para la formación de los gránulos. Estos equipos, que han dado buenos resultados en distintas industrias, no han sido adecuados para peletizar mineral de hierro, a causa de su baja capacidad de producción.

En alguna ocasión se han usado vibradores y equipos con movimiento excéntrico, que no han tenido un desarrollo importante debido a su alto coste y operatividad complicada.

3.4.- Aditivos y aglomerantes

En el desarrollo del proceso de peletización, los aditivos han sido empleados para mejorar las características del material obtenido. Las ventajas que proporcionan pueden resumirse en la forma siguiente:

- a) Facilitan el proceso de formación de bolas verdes.
- b) Confieren resistencia a las bolas verdes, evitando la degradación prematura en el disco y en las cintas transportadoras.
- c) Atenúan los problemas asociados con la sensibilidad de las bolas al calor en la etapa de secado.
- d) Permiten un ahorro energético al conseguir pelets de buena calidad a temperaturas de pi roconsol i dación mas bajas,
- e) Mejoran las propiedades físicas de los pelets endurecidos.
- f) Ajustan la composición química de la escoria
- g) Mejoran el comportamiento del pelet en el horno alto, o en los procesos de prerreducción.
- h) Son formadores de escoria, lo cual conlleva los siguientes beneficios:
 - 1) Neutralizan la ganga del material de partida eliminando los problemas que produciría esta en el ataque a los refractarios de los hornos.
 - 2) Las escorias son eliminadoras de elementos indeseables.
 - 3) Proporcionan un cemento de unión para los granos de mineral consiguiendo dotar a los pelets de las características mecánicas apropiadas para soportar las solicitudes en los equipos de reducción.

En líneas generales podríamos dividir los aditivos en dos grandes grupos: las sustancias orgánicas y las inorgánicas. Las primeras, dextrinas, alginatos, subproductos industriales como melazas o ligninas, se han empleado con el único fin de mejorar las características físicas de las bolas verdes y secas, puesto que en el proceso térmico de endurecimiento todos estos aditivos se queman sin dejar residuo, desapareciendo sus efectos con ellos.

En consecuencia, los aditivos orgánicos no han encontrado una aplicación amplia cuando se trata de pelets piroconsolidados. No así en cuanto se refiere a las sustancias inorgánicas, cuya utilización se ha generalizado a causa de las ventajas enumeradas anteriormente.

Ya en 1954 Ridgion ⁽²²⁾ hizo una comparación con distintas sustancias (carbonatos, cloruros y sulfatos de metales alcalinos y alcalinotérreos) usadas como aditivos, y examinó su influencia sobre las propiedades físicas obtenidas en los pelets.

El mecanismo de endurecimiento de las bolas verdes por causa de los aditivos no ha sido completamente esclarecido. La mayor parte de las sales tienden a incrementar la tensión superficial del agua, pero este efecto no se considera de suficiente importancia como para explicar los resultados conseguidos.

En cuanto al incremento en la resistencia de las bolas secas, este puede explicarse del siguiente modo: Durante el secado, la solución se transporta hacia la superficie de la bola por las fuerzas capilares, en esa zona se evapora el agua y cristalizan las sales disueltas, la profundidad de la zona de cristalización viene controlada por la velocidad de secado y por la solubilidad

de los aditivos empleados: la baja solubilidad da como resultado una zona ancha, con baja resistencia en la bola, mientras que la solubilidad alta proporciona una cáscara mas dura que actúa como un escudo de protección.

Un aditivo que ha encontrado una amplia aplicación y ha jugado un papel importante en el desarrollo industrial de los pelets, ha sido la bentonita. Añadida en pequeñas cantidades, (0,5 a 1%), como un polvo fino a la mezcla mineral, se combina fácilmente con ella y recubre los granos. La bentonita es muy sensible al agua, produciendo su hinchamiento con características aglomeradoras. Estas características permanecen incluso en las primeras etapas de la pi roconsolidación y cuando desaparecen, ya han sido sustituidas por reacciones escorificadoras y reacciones sólido-sólido que aprisionan los constituyentes del pelet. A pesar de estas ventajas, no deja de tener inconvenientes, como aumentar el contenido de escoria, disminuir el rendimiento de los hornos, bajar la ley en hierro y elevar el gasto de combustible.

La bentonita tiene su empleo mas justificado en los pelets que no cuentan con otros aditivos y que es preciso conferirles una características físicas mínimas para poder ser manipulados.

El uso de CaO como aditivo fue rápidamente adoptado, ya sea como adición de carbonato o de hidróxido ⁽⁵⁵⁾, debido a su efecto de prevención de roturas en la etapa de secado, así como para mejorar la resistencia de las bolas secas y de los pelets cocidos.

Siendo la ganga del concentrado fundamentalmente ácida, con alto porcentaje en SiO_2 , la adición de una base dará como resultado la formación de una escoria silicatada; si la adición

se hace en cantidad estequiométrica o próxima a ella, nos encontramos con lo que se denomina pelets autofundentes. Los pelets autofundentes se pueden emplear como carga única en los hornos altos, aumentando su rendimiento considerablemente.

Los pelets con aditivos presentan ventajas frente a los pelets ácidos sobre todo en lo que se refiere a la resistencia frente al reblandecimiento en el proceso de reducción ⁽⁵⁶⁾.

La adición de caliza se impuso inmediatamente, apareciendo numerosos trabajos comparando los pelets ácidos, o sin aditivos, con los pelets básicos ^{(57),(58),(59),(60)}, poniendo de manifiesto las ventajas que la adición de caliza presenta en cuanto a propiedades y comportamiento. La interacción entre la sílice de la ganga y la caliza forma escorias silicatadas que actúan como cemento de unión de los granos de óxido de hierro, mejorando considerablemente la resistencia a la compresión y el índice de abrasión ⁽⁶¹⁾.

Las propiedades físicas de los pelets con CaO, tanto a temperatura ambiente como a alta temperatura ha sido objeto de numerosos estudios ^{(62),(63)}. La influencia del CaO en el reblandecimiento a alta temperatura y los mecanismos de formación de escorias, así como su comportamiento en el proceso de reducción bajo carga, también han llamado poderosamente la atención ^{(64),(65),(66)}.

Cada tipo de concentrado tiene un índice de basicidad determinado que asegura la mejor combinación de calidad a temperatura ambiente y a la temperatura en el proceso de reducción.

Para pelets fabricados de magnetita con un contenido en sílice del 4%, la basicidad óptima se sitúa en el 0,5; mientras que para pelets con menor contenido en sílice, el índice de basicidad óptimo se encuentra entre 1 y 2 ⁽⁶⁷⁾.

La caliza parece tener efecto sobre el crecimiento cristalino en los pelets piroconsolidados ⁽⁶⁸⁾.

La caliza se disuelve rápidamente en escorias que tengan FeO . Se ha demostrado ⁽⁶⁹⁾, que el silicato dicálcico precipita lejos de la intercara caliza/escoria, mientras que en las proximidades de esa intercara existe un enriquecimiento de FeO . El FeO actúa como portador o vehículo para la disolución de la caliza en la escoria.

Con concentrados de magnetita, que a menudo contienen una cierta cantidad de óxidos alcalinos, la presencia de caliza intensifica la gasificación de los álcalis en el proceso de reducción.

La caliza es también un buen aditivo para la hematites, pero presenta el inconveniente de formar escorias con el cuarzo de bajo punto de fusión, que dan lugar a pegaduras y formación de anillos en los hornos rotatorios de consolidación.

En los últimos años se ha llevado a cabo una sustitución parcial del contenido de CaO por el MgO , adicionando, o bien olivino ⁽⁷⁰⁾, o lo que es más frecuente dolomía ^{(71),(72)}. Se afirma que si se sustituye la dolomía por olivino se mejoran los resultados en las plantas de piroconsolidación. La adición de olivino mejora el comportamiento del pelet al hinchamiento que tiene lugar en el proceso de reducción, pero tiene una influencia

desfavorable sobre el consumo de energía y sobre la resistencia a la compresión del pelet ⁽⁷³⁾.

La inclusión de MgO está pensada, además, para obtener una escoria que se separe bien del hierro fundido y que sea eficaz en la eliminación de azufre.

Con la adición de dolomía se forman magnesioferritos como principal aglomerante en la escoria ¹⁷⁴¹, y los magnesioferritos aumentan el punto de fusión de éstas. Las pruebas de laboratorio demuestran que durante la reducción, los pelets con dolomía mantienen su forma, mientras que los pelets con caliza o los pelets ácidos tienden a formar un agregado con zonas parcialmente fundidas ⁽⁷⁵⁾.

No obstante, la reductibilidad de los magnesioferritos es ligeramente inferior a la de la hematites, aunque la hinchazón de los pelets decrece con su presencia ⁽⁷⁶⁾.

Si se añade dolomía, la temperatura de pi roconsolidación de los pelets debe ser mas baja comparada con la de los pelets ácidos del mismo mineral. La razón es que durante la asimilación de los aditivos utilizados a través de la fase de escoria, la velocidad de disolución del óxido de hierro es bastante elevada ⁽⁷⁷⁾.

La tecnología para producir pelets con contenidos en MgO y su comportamiento en el horno alto ha sido estudiada por diferentes investigadores ^{(78),(79)}, así como su efecto sobre la resistencia mecánica, su comportamiento general y su influencia sobre la reductibilidad ^{(80),(81),(82),(83)}.

Capítulo 4

SECADO Y ENDURECIMIENTO DE LAS BOLAS VERDES

4.- SECADO Y ENDURECIMIENTO DE LAS BOLAS VERDES

La última etapa en el proceso de producción de pelets, tiene como fin mantener la forma de las bolas producidas y conferirles unas propiedades mecánicas y estructura cristalina adecuada para su posterior aplicación en el horno alto, o en *un* proceso de reducción directa.

Las bolas verdes de un material idealmente inerte solo pueden mantener su forma mientras se encuentran húmedas, al ser la tensión superficial el mecanismo fundamental de consolidación. Al secarse, baja considerablemente su resistencia: aún manteniéndose con un grado de humedad adecuado, no son capaces de soportar las sollicitaciones a las que se verán sometidas *en* los procesos de manipulación y reducción en horno alto, por lo que es necesario conferirles una resistencia mecánica adecuada, que debe ser compatible con una alta porosidad, para asegurar una elevada reactividad.

Hay dos formas de conseguir ésta consolidación; una, a baja temperatura, en cuyo caso el mineral se mezcla con los aditivos adecuados (cemento, silicato sódico, etc.) para que una vez formada la bola, reaccionen químicamente a temperatura ambiente, desarrollando una resistencia elevada. Este proceso no altera el mineral sustancialmente, pero tiene el inconveniente de aumentar de forma apreciable el contenido en materias inertes del pelet.

La otra forma es por tratamiento térmico, mediante el cual, se someten los pelets a una temperatura suficientemente elevada para que se produzcan puentes de unión por recristalización, ó pequeñas fusiones parciales que actúan *como* cemento de unión.

4.1.- Endurecimiento a baja temperatura

Este método, aunque conocido desde hace tiempo, no ha alcanzado la importancia industrial que tiene el tratamiento térmico: normalmente se basa en la adición de alguna sustancia ligante en el proceso de formación de bolas verdes ya sea mezclada con el mineral ^{(84),(85),(86)}, o bien disuelta en el agua de adición ⁽⁸⁷⁾.

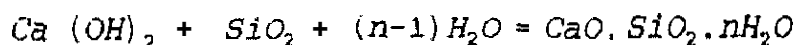
Entre todos ellos, los siguientes procedimientos me parecen destacarse por haber sido aplicados a minerales de hierro:

4.1.1.- Carbonatación.

Consiste en adicionar cal apagada ⁽⁸⁸⁾ a los pelets, en proporciones del 10 al 15 %, después se someten las bolas a una atmósfera de dióxido de carbono y a una temperatura entre 325 y 340 K. Se forma, de este modo, una red estructural de carbonato cálcico que confiere a los pelets una resistencia mecánica elevada ⁽⁸⁹⁾.

4.1.2.- Tratamiento hidro-termal

En este procedimiento, se prepara el pelet de forma idéntica que en el caso anterior, y una vez formadas las bolas se las somete en autoclave a una presión de 8 atmósferas y a una temperatura de 455 K ⁽⁹⁰⁾, durante una o tres horas. En estas condiciones se desarrollan hidrosilicatos de calcio conforme a la reacción:



4.1.3.- Endurecimiento mediante cemento metálico

Consiste el procedimiento, en la cementación de los granos de mineral con hidratos de hierro, formados por la oxidación de las limaduras de hierro añadidas al mineral en cantidades del 6 al 8 %. El proceso de endurecimiento requiere de 6 a 8 horas.

4.1.4.- Endurecimiento mediante cemento o clinker molido.

Se basa el método en la adición de una cantidad variable de cemento o clinker, que en la mayoría de los casos es del 10 %. La idea es antigua, y surgió como consecuencia de dar solución a un problema presentado en las briquetas de mineral de hierro (91).

La compañía Grangesberg ha puesto a punto un procedimiento al que ha denominado Grang-Cold, en el que emplea cemento Portland sin adición de yeso (92),(93), para evitar el azufre. Los ensayos realizados en horno alto con éste tipo de pelets, han dado resultados satisfactorios (94).

Más recientemente ha aparecido el procedimiento CORAC, con idéntico fundamento (95).

En España (96),(97) se han llevado a cabo ensayos de laboratorio para comprobar la posibilidad de obtener pelets, de buena calidad, a partir de concentrados de mineral de hierro y cemento.

Las posibilidades de emplear pelets endurecidos en frío, en las cargas del alto horno son limitadas, solamente el *proceso* de endurecimiento con cemento es el *que* ha tenido desarrollo industrial, aunque algo limitado. Es cierto que la industria trata, desde hace tiempo, de evitar una etapa costosa como es la piroconsolidación⁽⁹⁶⁾, y *excluir* del ciclo tecnológico, las instalaciones complejas y caras para el cocido a elevada temperatura (1573 K), pero en la actualidad, no es posible sin perder con ello propiedades absolutamente necesarias en los pelets. Por otro lado, las adiciones de aglomerantes, origina en los procesos siderúrgicos un elevado volumen de escorias, con las consiguientes repercusiones económicas.

4.2.- Endurecimiento *térmico* o piroconsolidación.

En este caso, la consolidación se consigue en una etapa individual, perfectamente caracterizada, *en el* proceso de producción de pelets. Se lleva a cabo en plantas anejas a la formación de bolas verdes, en donde éstas se ven sometidas a las etapas de: secado, *precalentamiento*, calentamiento y, finalmente, enfriamiento.

La determinación del ciclo óptimo *para* cada una de *estas* operaciones es un problema complejo, y la teoría no aporta soluciones rápidas. LOS ciclos térmicos tienen que estar acomodados al tipo de material que se *va* a procesar y a sus características físicas y formas *geométricas*. La decisión final casi siempre es el resultado de una serie de ensayos experimentales.

Este *método* es el mas extendido para proporcionar

consistencia a las bolas verdes, y también la etapa mas severa y crítica de todo el proceso de obtención del pelet siderúrgico. A "grosso modo" se puede considerar dividida en dos grupos fundamentales:

- a) Endurecimiento a temperaturas moderadas, en torno a los 1073 K.
- b) Utilización de temperaturas superiores a los 1273 K.

Y a su vez cada grupo se puede considerar dividido según las exigencias del proceso en:

- 1) Secado
- 2) Precalentamiento
- 3) Oxidación
- 4) Calentamiento a elevada temperatura

El segundo grupo es el más utilizado, el de mayor importancia y al que nos vamos a referir en este trabajo.

En un principio, con el tratamiento térmico se perseguía, fundamentalmente, consolidar la forma de las bolas verdes ⁽⁹⁹⁾, siendo los cambios químicos producidos durante el tratamiento de carácter secundario. Hoy día no es así, y se presta bastante atención a los procesos que tienen lugar en la cocción del pelet.

El endurecimiento a altas temperaturas es el sistema más importante para conseguir pelets siderúrgicos capaces de resistir las condiciones mecánicas del horno alto sin degradarse ⁽¹⁰⁰⁾.

El mecanismo más importante de consolidación es el de recristalización. Este permite alcanzar al mismo tiempo alta

resistencia y elevada porosidad, necesaria para permitir a los agentes reductores del Horno Alto una penetración fácil a través del pelet.

Los requisitos esenciales de las etapas de precalentamiento y cocción, son fundamentalmente el calentamiento controlado y la atmósfera oxidante para transformar las bolas secas en unos pelets de calidad. En estos ciclos se aprovecha el calor recuperado de la etapa de enfriamiento.

Las especificaciones de calidad para los pelets han sido, día a día, más rigurosas. De unas primeras exigencias en las que solo se tenían en cuenta las propiedades mecánicas, se ha pasado a desarrollar un criterio de comportamiento del pelet frente a los agentes reductores, punto sobre el cual aún existen controversias. Algo que obligó a adaptarse rápidamente a ésta filosofía fue el fenómeno de hinchamiento que experimentaban los pelets con alto contenido en hierro cuando sufrían el proceso de reducción $\{101\}, \{102\}, \{103\}$

Al principio, se consideraba el crecimiento cristalino y el efecto aglomerante de los óxidos, los factores *más* importantes para desarrollar la resistencia a la rotura en el proceso de endurecimiento; mientras que la resistencia atribuible a la formación de fases fundidas, jugaba un papel secundario. Trabajos recientes $\{104\}$, han demostrado que la cantidad y composición química de las fases fundidas, juega un papel muy importante en el desarrollo de las propiedades físicas del pelet. El uso de aditivos permite ajustar la composición de las fases fundidas y, por tanto, modificar el ciclo de endurecimiento y las temperaturas de calentamiento. La presencia de fases fundidas muy fluidas puede dar lugar a estructuras menos reductibles en el

aglomerado.

El proceso de piroconsolidación puede dividirse en cuatro etapas :

1.- Secado

2.- Precalentamiento; en donde se producen los siguientes fenómenos :

a) Reacciones químicas: oxidación de la magnetita, calcinación, eliminación de humedad y dióxido de carbono.

b) Inicio de la unión entre los óxidos y crecimiento de grano.

3.- Calentamiento:

a) Se completa la oxidación de la magnetita y el crecimiento de grano.

b) Tienen lugar una serie de reacciones complejas entre la ganga, los aditivos y los óxidos de hierro.

4.- Enfriamiento

Todas las reacciones químicas que se producen como consecuencia de la piroconsolidación de los pelets, tienen una importancia considerable, ahora bien, en tanto que las que ocurren en la etapa de precalentamiento son conocidas, las que tienen lugar a temperaturas más elevadas, no lo son tanto, y los

mecanismos y reacciones que tienen lugar no están suficientemente claros. En este trabajo se tratara de arrojar alguna luz sobre éste aspecto.

Las uniones que se consiguen en los pelets con el tratamiento térmico son tan fuertes, que para romperlas se necesitan fuerzas considerables. Son consecuencia, fundamentalmente, de la solidificación de la escoria y de la recristalización de los granos primitivos, contribuyendo éstos fenómenos a las características de los pelets producidos.

Nuestro trabajo experimental, así como el efectuado por otros investigadores, demuestra que la resistencia a la compresión es función de la temperatura de cocción ⁽¹⁰⁵⁾, del tamaño de grano del material de partida y del tipo de aditivo añadido ⁽¹⁰⁶⁾.

Con la piroconsolidación se trata de conseguir un doble objetivo, por un lado una buena resistencia mecánica en el pelet, y por otro, que éste presente unas buenas características de reductibilidad y comportamiento en el horno alto.

La piroconsolidación se suele llevar a efecto en hornos apropiados calentados por gas; distinguiendose estos según sea la atmósfera en la que se realiza el proceso; bien en atmósfera oxidante, o bien en atmósfera reductora.

La atmósfera oxidante es la más empleada en peletización siderúrgica, en tanto que los procedimientos reductores están menos extendidos ^{(107),(108)}. En nuestro trabajo solo nos ocuparemos de la consolidación en atmósfera oxidante por tratarse de pelets con magnetita.

En estas atmósferas, la limonita o la siderita, así como la magnetita, sufren una transformación a hematites; pero para que esta transformación sea completa es necesario que los frentes de oxidación y de calentamiento avancen sincronizados, así, si el frente de calentamiento antecede al de oxidación, pueden quedar zonas de magnetita ^{(109),(110)}, ya que la formación de escorias fundidas rodea los granos e impide la penetración del oxígeno.

Se trata de conseguir un material capaz de comportarse de forma adecuada, que debe soportar el proceso de reducción sin deformarse y debe fundirse de un modo adecuado y homogéneo, estas dos cuestiones son difíciles de resolver, no es un problema simple de resistencia de materiales, *compréndase* que la transformación que tiene lugar en el seno del pelet, abarca prácticamente toda su masa.

Ya se ha señalado anteriormente, que la formación de escorias fundidas es el factor mas importante de resistencia a la rotura, Estas escorias son bastante complejas y *están* formadas por mezclas de composición variada de todos los óxidos presentes en el pelet, CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , Fe_2O_3 y FeO . La cantidad de ganga y su naturaleza, van a ser los factores fundamentales en el endurecimiento de los pelets.

En los concentrados, 0 minerales naturales con un alto contenido en Fe, el endurecimiento se produce por un fenómeno de recristalización. Sin embargo, en los finos de minerales naturales, con mayor contenido de ganga, el endurecimiento tiene lugar por *las* fusiones parciales de los bordes de grano, y la formación de escorias en los espacios intergranulares.

La recristalización se basa en el hecho de que al estar en

contacto dos cristales de la misma especie química con caras distintamente orientadas, el cristal con menor potencial energético crece al apropiarse grupos atómicos de 1 cristal vecino.

Se han señalado 1 as zonas de temperatura en las que la difusión facilita la recristalización, existiendo en el proceso una dependencia de la temperatura de fusión de la especie química considerada. En los óxidos de hierro, la recristalización resulta posible a partir de los 1.173 K y alcanza velocidades apreciables por encima de los 1.473 K ⁽¹¹¹⁾.

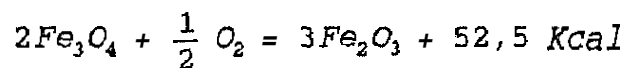
Se ha señalado, que la presencia de pequeñas cantidades de CaO pueden producir en el pelet una mayor resistencia a la compresión. Puede considerarse que ocurre así, por un reforzamiento del efecto de recristalización con la formación de escorias.

Hay que considerar también, que en las características finales del pelet cocido influye el ciclo de tratamiento térmico. Las condiciones de secado ⁽¹¹²⁾, la temperatura de calentamiento y/o enfriamiento ⁽¹¹³⁾, así como la temperatura máxima de tratamiento, se manifiestan en la aparición de grietas si alguna de estas etapas no se ha llevado con suficiente cuidado.

Por ejemplo, si 1 os pelets están preparados con minerales del tipo limonita o siderita, las velocidades de calentamiento deben ser lentas en los niveles en que se producen las transformaciones químicas con desprendimiento de CO₂ y H₂O.

Un inconveniente del proceso de endurecimiento térmico, es la alta temperatura que es preciso alcanzar para conseguir un

nivel adecuado de resistencia; lo cual tiene como consecuencia el encarecimiento del proceso. El consumo térmico se puede estimar entre 400 y 2000 KJ por tonelada, según la naturaleza del material y el tipo de instalación. Los pelets de magnetita no necesitan tanto aporte térmico por el carácter exotérmico de la reacción:



Existe una gran diversidad de equipos empleados para dar el tratamiento térmico a los pelets. Podrían clasificarse en equipos estáticos y dinámicos. Los primeros están constituidos casi exclusivamente por los hornos de cuba, que fueron los primeros utilizados; y entre los dinámicos podemos señalar dos grupos, los que usan una cinta continua a modo de parrilla y los que emplean un horno tubular rotatorio.

4.3.- Hornos de cuba

Fueron los primeros hornos empleados, desarrollándose el sistema en la Universidad de Minnesota en el año 1.950 para tratar los pelets de taconita, aunque ya en Suecia se habían realizado algunos trabajos sobre el calentamiento de pelets (114),(115),(116),(117), En 1 a Figura 9 se muestra un diseño de uno de éstos equipos.

En 1.950 se empezaron a utilizar en la planta Erie de los EEUU, y en 1963 ya existían 26 de estos hornos: tienen 18 metros de altura con una base rectangular de 4 por 2 metros y con un tiempo de residencia de cuatro horas, pueden alcanzar una capacidad de producción de 1.000 toneladas diarias, con lo que

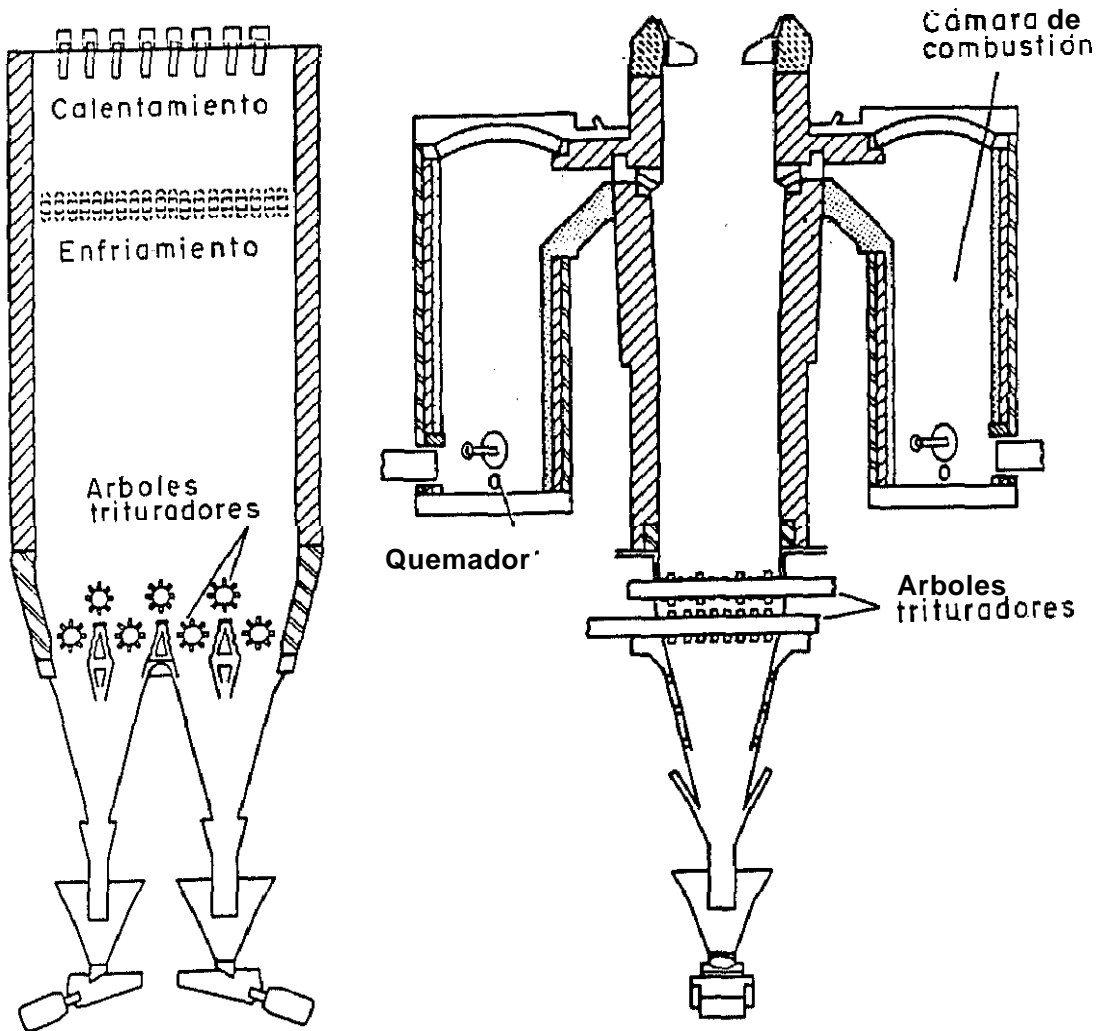


Fig. 9.- Esquema de un horno de cuba.

la producción anual en la planta se sitúa en 8 millones de toneladas al año.

En Francia existió hasta 1990 una instalación con hornos de éste tipo, pero la capacidad de producción era mas modesta, alcanzando solo las 100.000 toneladas por año.

La cuba ha de mantenerse completamente llena; tratándose de un trabajo continuo, la alimentación debe regularse de acuerdo con la descarga, para que el nivel superior se mantenga lo mas constante posible .

El horno trabaja a contracorriente, los pelets se introducen por la parte superior y alcanzan la zona de cocción inmediatamente, la temperatura aquí no debe sobrepasar los 1.620 K, pasando enseguida a 1 a zona de enfriamiento en la que se ponen en contacto con el aire frío procedente del exterior, descargandose a una temperatura del orden de 330 K.

Los gases de combustión salen por la parte superior del horno a una temperatura inferior a los 570 K, después de haber secado los pelets. La zona de secado es muy estrecha, unos 25 cm, con lo que los pelets se ven sometidos a un secado brusco que a veces provoca su agrietamiento, disminuyendo, por tanto, la resistencia. La extensión de la zona de secado, viene impuesta por la resistencia del pelet seco, que no soporta una gran presión.

Uno de los problemas más típicos de éste tipo de instalaciones, es la heterogeneidad de las temperaturas con gradientes elevados según las zonas consideradas. Se han introducido infinidad de variaciones en el diseño para tratar de

paliar éste problema, pero aún no ha sido resuelto del todo.

Las necesidades energéticas en estos hornos no son muy elevadas, en torno a 550 Mj por tonelada, y al no disponer de partes móviles necesitan poco mantenimiento.

4.4.- Equipos de cinta sin fin

En éstos equipos, las bolas verdes se depositan sobre una cinta construida de acero refractario.

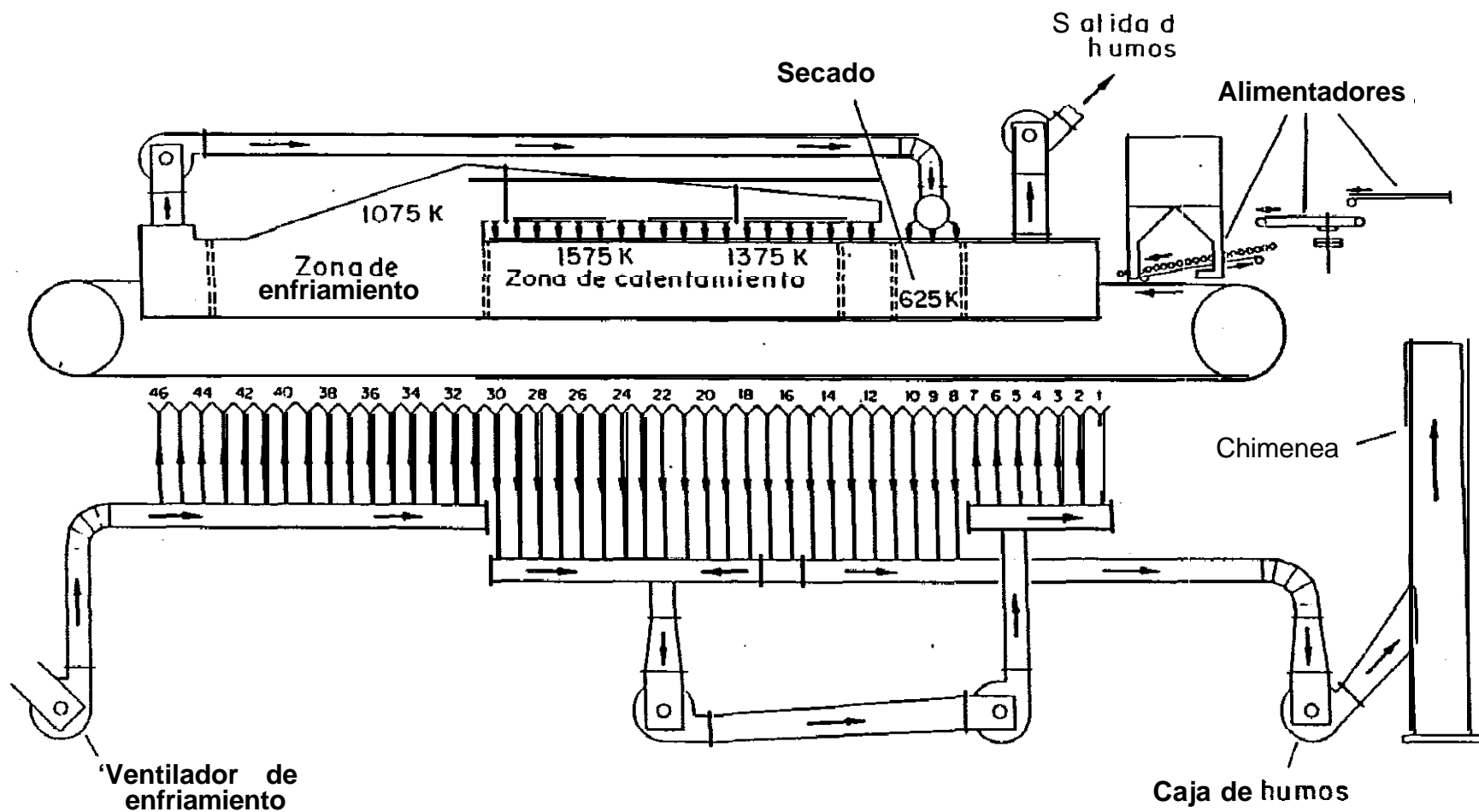
Las bolas pasan, sucesivamente, por las etapas de secado, calentamiento y enfriamiento según avanza la cinta. En la Figura 10 se muestra un esquema simplificado con las partes esenciales de uno de éstos equipos.

Es habitual proteger las barras de acero refractario que forman la cinta, cubriéndolas con una capa más o menos gruesa de pelets cocidos, así como las paredes, lo cual, aparte de proteger las barras, constituye una ventaja para minimizar las pérdidas de calor.

Las cintas suelen medir unos 3 metros de anchura y entre 60 y 90 metros de longitud. La profundidad del lecho de pelets, incluida la capa protectora o sobreparrilla, no es superior a 400 mm, y su capacidad de producción puede alcanzar las 200 toneladas/hora.

El proceso es bastante flexible y se adapta bien a los cambios. Se pueden modificar las velocidades de secado y calentamiento a voluntad, fijándolas según las necesidades del

Fig 0.- Horno de cinta



material en particular. El calor se suministra a través de una serie de quemadores de gas o fuel, que cubren la zona de calentamiento. Haciendo *recircular* el aire de forma apropiada se puede conseguir un buen rendimiento térmico.

En una cinta típica se utiliza *un* 25% de su longitud *para* secado, un 40% para el calentamiento y consolidación del pelet, y el resto como zona de enfriamiento.

4.5.- Hornos rotatorios

En realidad es un sistema que combina el horno rotatorio con el proceso anterior, Figura 11. Las bolas verdes se secan y calientan *en* una cinta, hasta **alcanzar una** temperatura próxima a los 1.273 K, pasando posteriormente al horno rotatorio, en donde se someten a un calentamiento adicional, y por último, pasan a la zona de enfriamiento.

En este caso la cinta es más corta, aproximadamente 30 metros, y más *sencilla* que la descrita *en* el apartado anterior. Tampoco se utiliza un lecho de pelets cocidos como protección. En la cinta se secan y precalientan, sufriendo el tratamiento térmico en el horno rotatorio.

El horno rotatorio está inclinado unos grados, y tiene los quemadores situados *en* la zona de descarga; los pelets circulan en contra corriente con las gases calientes. Las medidas típicas de estos hornos son: 36 metros de longitud y 4,5 metros de diámetro.

A la salida del horno, los oelets se descargan en un

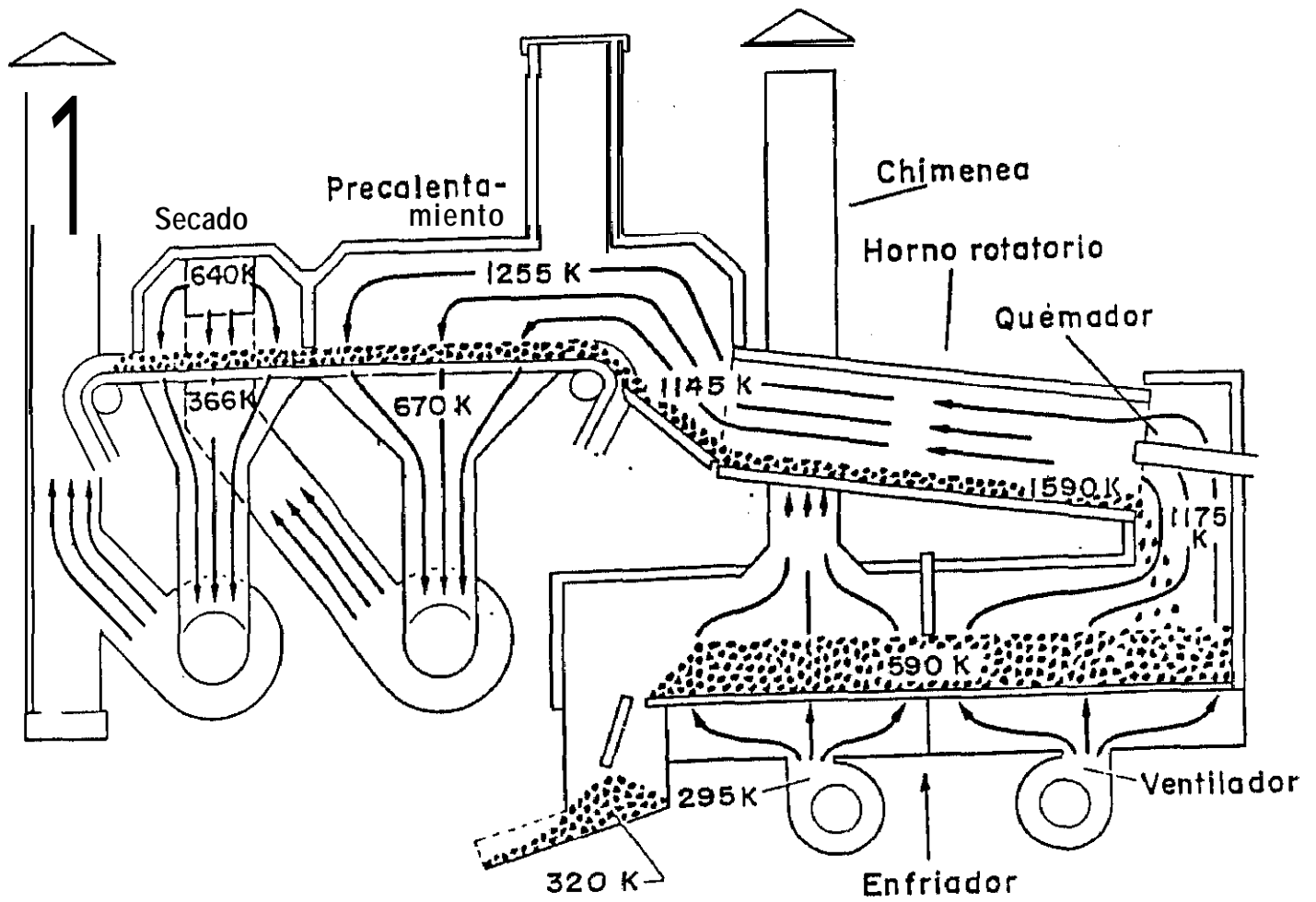


Fig. 11 , - Horno rotatorio.

enfriador anular de unos 12 metros de diámetro, en donde se enfrían con una corriente de aire que después es utilizada por los quemadores. Estas instalaciones tienen una capacidad de producción en torno a las 200 toneladas/hora.

Por último, en la Figura 12, se recogen los costos comparativos de los tres procedimientos estudiados.

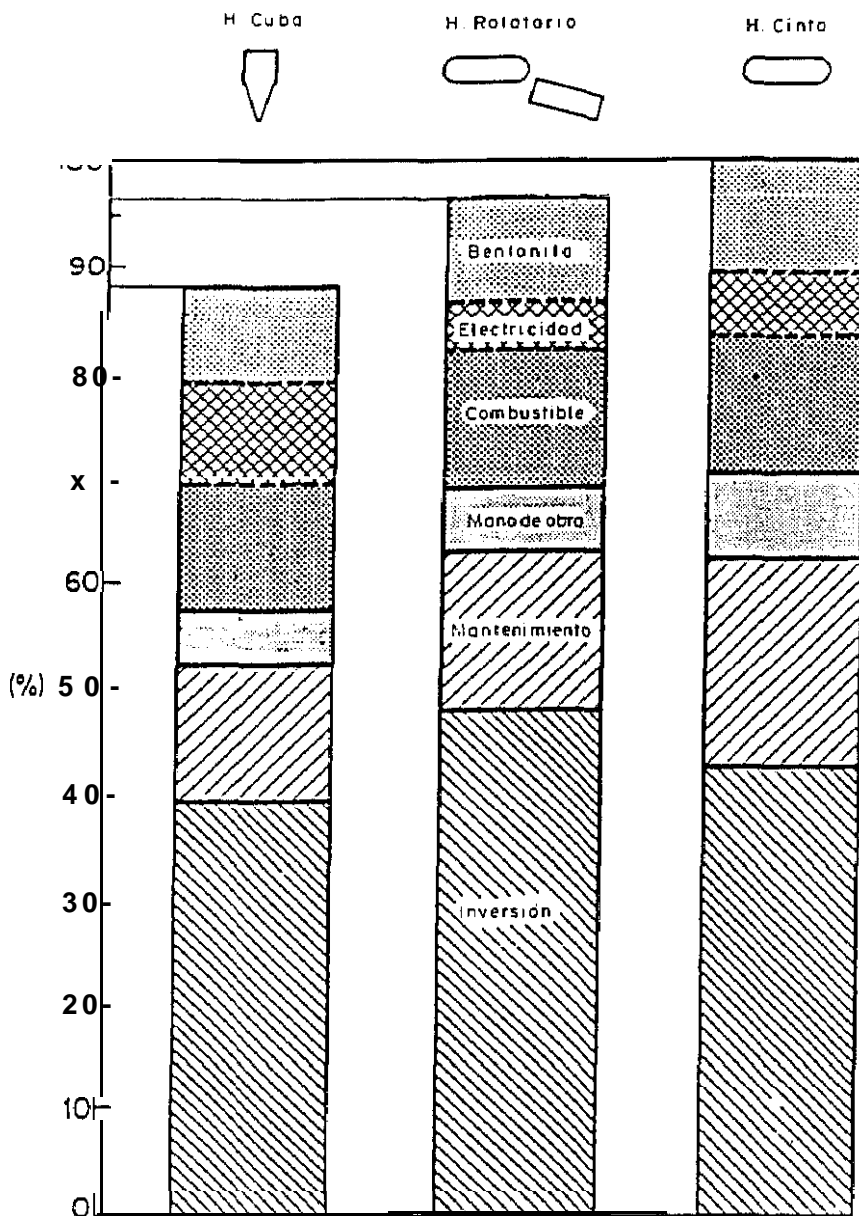


Fig. 12.- costes comparativos de los tres procedimientos

Capítulo 5

*EQUIPOS, **DISPOSITIVOS** Y TÉCNICAS
EXPERIMENTALES EMPLEAROS*

— EQUIPOS. DISPOSITIVOS Y TECNICAS EXPERIMENTALES EMPLEADOS

En éste apartado se describen los elementos empleados para llevar a cabo la parte experimental del presente trabajo, así como los ensayos efectuados.

En el capítulo se presta atención a todas aquellas máquinas y equipos necesarios para la producción de bolas verdes y su roconsolidación y, también, se describen los ensayos de caracterización y análisis aplicados fundamentalmente sobre los pellets cocidos.

El primer paso necesario para la producción de *bolas* es, naturalmente, el acondicionamiento del mineral y de los aditivos.

El mineral, que se presenta en forma de finos, está constituido por magnetita, obtenido por concentración magnética en medio acuoso. Este mineral estaba contenido en cuatro bidones de 200 litros de capacidad cada uno. Para realizar un control del mismo se tomaron muestras de todos ellos, analizando cada una por separado, con el fin de conocer si todos los bidones procedían de un todo homogéneo. Los resultados no mostraron dispersión, salvo la que cabía esperar del propio método de análisis; se pudo entonces considerar homogéneo todo el conjunto y tomar como análisis del mineral el valor medio de los efectuados para cada uno de los bidones, aunque todos los ensayos realizados en este trabajo, se hicieron con el material procedente de un único bidón.

El análisis medio del mineral, se recoge en la Tabla II, la magnetita presente en el mismo alcanza un contenido que

corresponde al 94,8%. Su distribución granulométrica se presenta en la Tabla III.

No se consideró necesario efectuar ningún tratamiento especial con el mineral, salvo el efectuado de secado con una pantalla de lámparas infrarrojas y posterior disgregación de los

TABLA II.- Análisis en % del mineral

Fe _t	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Cu	MnO	S
68,7	2,2	0,54	0,52	0,40	0,054	0,052	0,03	0,1	0,2

terrones, haciéndolo pasar por una criba fina, y un posterior cuarteo, quedando así preparado para su utilización.

TABLA III.- Granulometría de 7 mineral

μm	%
> 124	0,30
124 - 74	11,3
74 - 63	7,2
63 - 44	15,4
44 - 37	37,8
< 37	30,0

En cuanto a los aditivos, hubo que proceder de otra manera, ya que se presentan en forma pétrea, y por lo tanto es necesario un tratamiento de molienda y tamizado antes de poder usarlos.

Todos los aditivos empleados (caliza, dolomía y magnesita calcinada) se sometieron a una disgregación en un molino de bolas, con capacidad para 4 Kg. El molino está formado por un recipiente de hierro fundido en cuyo interior se encuentran una serie de bolas de acero de distinto diámetro, (20 y 30 mm respectivamente) las cuales, mediante el movimiento del molino, accionado por un motor eléctrico, trocean y desmenuzan el material hasta reducirlo a un polvo fino.

En nuestro trabajo, excluyendo la magnesita calcinada, que era excepcionalmente dura, se han usado ciclos de molienda de 30 min., para cargas de 2 Kg de aditivos. La magnesita calcinada requirió mucho mayor tiempo y siempre la cantidad molida fue menor.

La carga del molino, una vez efectuada la molienda, se vierte sobre un recipiente que en su parte superior dispone de una criba gruesa, con objeto de separar las bolas de acero del producto.

Se reúnen todas las fracciones molidas de un mismo aditivo, hasta que la cantidad se considera suficiente. A continuación se hace pasar este polvo por un tamiz, con una luz de malla de 0,1 mm. Se elimina el rechazo, y la fracción que ha logrado pasar, se cuarteo, se analiza químicamente y se envasa en sacos de plástico en espera de su utilización.

Los resultados de los análisis sobre los aditivos se

encuentran reflejados en la Tabla IV.

Una vez acondicionado el mineral y los aditivos como se ha indicado, se utilizan para la formación de bolas verdes en el disco granulador.

TABLA IV.- Análisis en % de los aditivos.

	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CO ₂	Fe _t
Dolomía	35,14	15,95	2,78	0,5	0,035	0,030	44,3	0,5
Caliza	52,7	1,3	2,1	2,86	0,04	0,08	40,9	--
Magnesi.	2,0	83,83	3,5	1,5	--	--	--	6,3

5.1 ,~ Disco granulador.

5.1.1.- Descripción.

Para la formación de las bolas verdes se ha utilizado un disco granular diseñado de forma que pueda trabajar *con* platos de distinto diámetro, desde 500 hasta 1250 mm.

Las características generales del disco son las siguientes:

Velocidad de giro..... de 0 a 30 rpm.

Inclinación del eje..... de 0 a 90°

Diámetro del plato..... í.25 m.

Altura del anillo..... 0.15 m.

Sentido de giro..... Indistintamente.

El disco va equipado con un motor eléctrico de 1.1 Kw y un variador de velocidad. Está fijado al suelo mediante un soporte sólido e indeformable, del cual arranca un bastidor que sostiene el dispositivo de giro en su parte inferior, y en su parte superior, por encima del plato granulador, soporta el sistema de pulverización y las rasquetas.

El conjunto se completa con un cuadro de control, desde el cual se pueden variar a voluntad la velocidad de giro y el ángulo de inclinación.

Este disco peletizador se caracteriza por su diseño muy sencillo, resistente, de poco mantenimiento y muy versátil.

Su funcionamiento es *como sigue*:

Desde el cuadro de control se procede a la conexión o desconexión del aparato; en ese mismo cuadro existe un potenciómetro graduado que permite regular en forma continua, sin saltos, el número de revoluciones del disco, desde cero hasta 30 rpm. El motor reductor, mediante una unión semielástica, transmite la fuerza al eje del plato granulador.

Un tornillo sin fin movido por un motor reductor que puede girar en ambos sentidos y que también se acciona desde el cuadro de control, actúa sobre el plato haciendo variar su inclinación; inclinación que puede medirse en un semicírculo graduado fijo en el bastidor del disco, y que se puede regular desde 0 a 90 grados, quedando el disco anclado en cualquier posición por el sistema irreversible que presta el sin fin, dotado de un paso conveniente para ello.

En la fotografía de la Figura 13, se recoge una vista del plato granulador cargado con pelets.

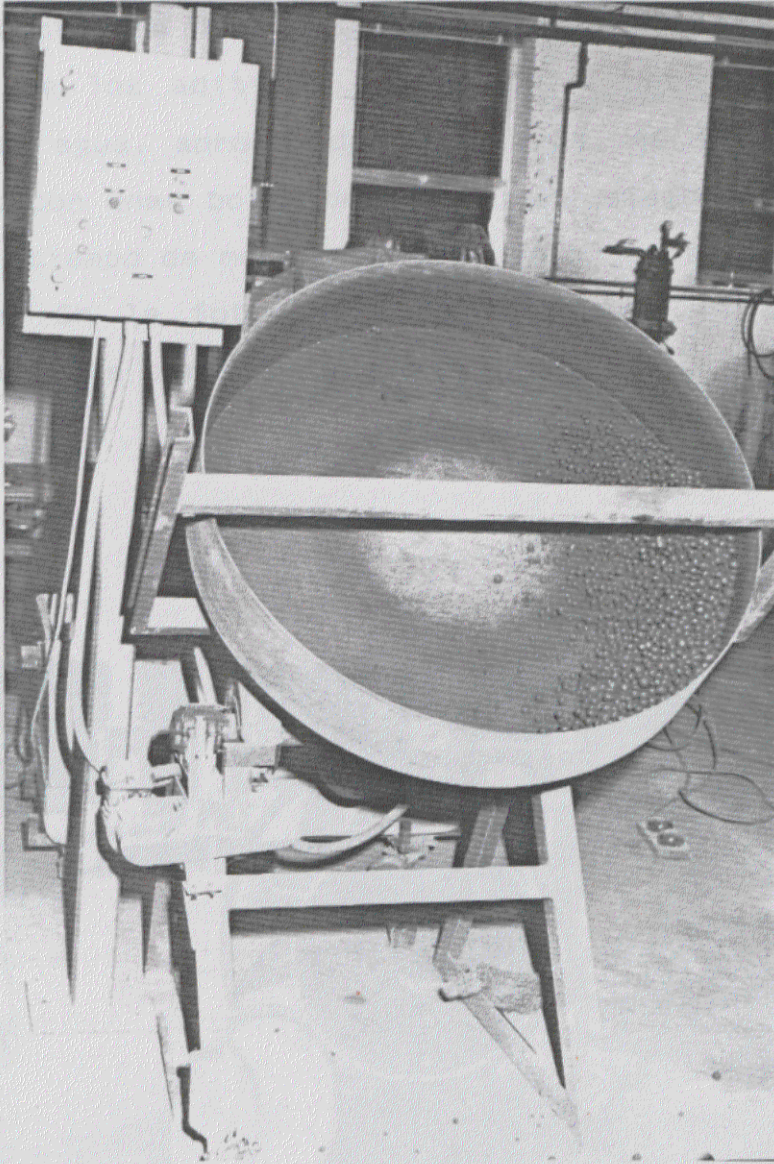


Fig. 13.- Disco granulador

5.1.2.- Ensayos de formación de bolas verdes.-

Para la formación de bolas verdes, y en todos los pelets de la serie de ensayos, quedó establecido que la suma del mineral y los aditivos fuera de 10.000 g. Se determinaba la humedad del mineral, con objeto de efectuar los cálculos sobre producto seco. Una vez efectuados los cálculos y conocidas las cantidades de mineral y de los aditivos, se pesan y junto con una pequeña cantidad de agua, aproximadamente el 3%, se introducen en una mezcladora con unas bolas de acero para disgregar los posibles grumos. El tiempo de mezclado, tras de algunos tanteos, se fijó en 15 min. En la fotografía de la Figura 14 se muestra la mezcladora lista para su funcionamiento.

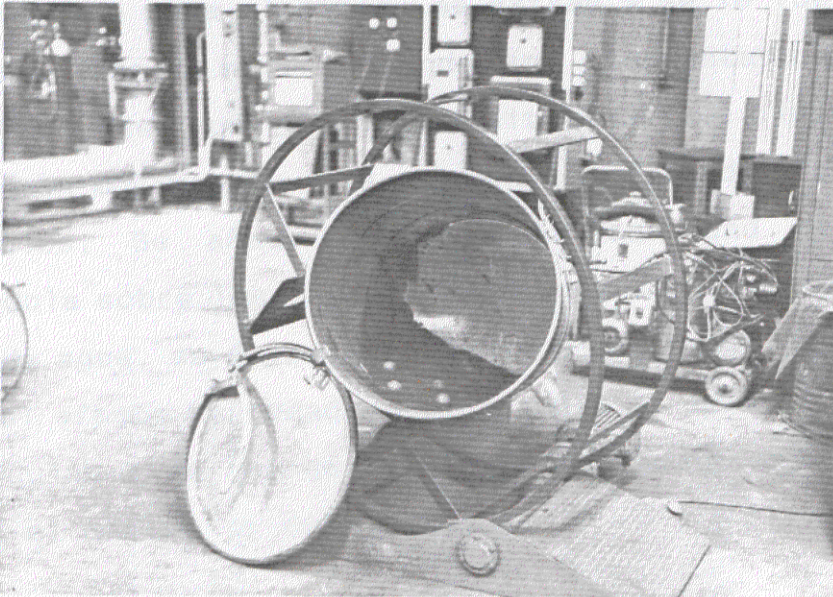


Fig. 14.- Equipo de mezclado

Una vez finalizado el mezclado, se saca el material de la mezcladora y se pasa *por* un tamiz de 5 mm de luz de malla. Así se separan las bol as de acero, al mismo tiempo que se produce un efecto de cuarteo sobre el material. Preparado de esta forma se encuentra listo para iniciar el proceso de formación de bolas en el disco.

Antes de iniciar la serie de ensayos, se fijaron las condiciones óptimas de funcionamiento del disco, quedando establecidas en 47 grados de inclinación y 15 rpm, manteniendose constantes para todo el proceso.

La preparación de las bolas verdes se hace del siguiente modo: se toma una fracción del preparado de 0.5 kg y se deposita en el disco en movimiento, añadiendo agua a esta fracción con una pistola pulverizadora. Cuando el material se encuentra en el punto de saturación de agua, y con una consistencia parecida a la del barro, se para el disco, se extrae y se le fuerza a pasar por una tamiz de 3 mm., quedando así fragmentado *en* pequeñas porciones que se vuelven a depositar en el disco, se pone nuevamente en movimiento y se comienza la fase de crecimiento de los gránulos. Se añade una pequeña cantidad de material, esparciéndola sobre 1 os gérmenes, después se pulveriza una nueva cantidad de agua, se dejan durante unos segundos rodar las bolas para que el efecto de rodadura contribuya al empaquetamiento de las partículas y se repite el ciclo las veces necesarias hasta conseguir el tamaño de bola deseado.

Una vez formadas las bolas, se sacan del disco granulador y se pasan por unos tamices, rechazando las superiores a 12 mm. y las inferiores a 10 mm.

El tamaño comprendido entre 10 y 12 mm. es el más conveniente; los tamaños superiores pueden presentar problemas por aparecer gradientes de temperatura en el momento de la oiroconsolidación y las bolas de menor diámetro no presentan ventajas apreciables.

Como control de las bolas verdes se realizó en cada ensayo una determinación de la humedad de las bolas preparadas.

Se toman veinte bolas de distintas regiones, se pesan cuidadosamente sobre un platillo tarado, y se introducen en una estufa calentada a 383 K, hasta peso constante, determinando con el dato obtenido la humedad de las bolas verdes.

De la misma muestra una vez seca y pulverizada, se toma una cantidad representativa próxima a los 20 g. que sirve para la determinación analítica de los constituyentes del pelet.

La fracción útil se guarda en bolsas de plástico cerradas para mantener el grado de humedad, utilizándolas a continuación para los ensayos pertinentes.

La serie de pelets preparados según la basicidad y la relación MgO/CaO como ya se ha indicado en el primer capítulo, queda reflejada en la Tabla V.

En la Tabla VI, se recogen los aditivos añadidos para conseguir esos valores de índice de basicidad y relación MgO/CaO , siendo mineral el resto. El criterio seguido ha sido el siguiente: cuando se necesita aumentar el contenido en CaO , se añade caliza, del mismo modo se hace con la magnesita cuando es necesario aumentar el MgO ; pero en el caso de que hubiese que

TABLA V. - Índice de basicidad y relación MgO/CaO para los distintos pe Jets considerados.

Basicidad	MgO/CaO	Designación
0,4	1,3	K-2
	1,0	K-1
	0,7	H-1
	0,5	H-2
0,7	1,3	I-2
	1,0	I-1
	0,7	G-1
	0,5	E-1
	0,3	J
1,0	1,3	C-1
	1,0	D-1
	0,7	E-1
	0,5	G-2
	0,3	A-1
1,3	1,3	c-2
	1,0	D-2
	0,7	E-2
	0,5	L
	0,3	A-2
	0,18	B-2
1,6	1,3	c-3
	1,0	D-3
	0,7	E-3
	0,5	F-1
	0,3	A-3
	0,14	B-3
1,9	1,3	c-4
	1,0	D-4
	0,7	E-4
	0,5	F-2
	0,3	A-4
	0,12	E-4

TABLA VI. - Aditivos, en %.

Designación	SiO ₂	Magnesita	Caliza	Dolomía
K-2	0,4	0,17	---	---
K-1	---	---	---	---
H-1	0,4	---	0,38	---
H-2	1,1	---	0,94	---
I-2	---	0,5	---	0,8
I-1	---	0,25	---	1,05
G-1	---	---	---	1,75
B-1	---	---	1,43	---
J	0,2	---	1,88	---
C-1	---	0,86	---	1,7
D-1	---	0,55	---	2,20
E-1	---	0,15	---	2,90
G-2	---	---	0,81	2,18
A-1	---	---	2,41	0,62
c-2	---	1,20	---	2,80
D-2	---	0,76	---	3,43
E-2	---	0,28	---	4,28
L	---	---	0,73	3,95
A-2	---	---	3,02	1,56
B-2	---	---	4,63	---
c-3	---	1,56	---	3,67
D-3	---	1,0	---	4,5
E-3	---	0,44	---	5,50
F-1	---	---	0,55	5,67
A-3	---	---	2,96	3,0
B-3	---	---	6,30	---
c-4	---	1,95	---	4,71
D-4	---	1,24	---	5,57
E-4	---	0,56	---	6,95
F-2	---	---	0,48	7,0
A-4	---	---	3,55	3,94
B-4	---	---	8,0	---

añadi r ambos, primero se añade dolomía y después se ajusta la composición con caliza o magnesita. En la Tabla VII, se refleja la composición química obtenida según los análisis efectuados sobre ellos.

5.2.- Dispositivo de piroconsolidación

Para proporcionar a los pelets el grado de cocción necesario, se utilizó un equipo formado por un horno de mufla, una bomba de vacío y un rotámetro, además de otros elementos de conexión y apoyo. La Figura 15 representa un esquema sencillo de esta instalación, y la Figura 16 es una fotografía de la misma en donde se puede apreciar el horno utilizado y la disposición de los elementos,

La muestra de pelets se calienta en el horno de mufla, en un crisol de cerámica, con el fondo perforado por el que se hace pasar *una corriente* de aire succionada por una bomba de vacío. Un rotámetro sirve como medio de control del caudal de aire que pasa por el lecho de pelets en cada momento.

Así pues, el aire entra en el horno por un orificio practicado en la pared, barre la cámara de este y se introduce en el crisol donde se encuentran los pelets, atraviesa el lecho, alcanza el fondo del crisol y pasa por los agujeros practicados en él, se introduce en la varilla de succión y sale del horno hacia los frascos lavadores, el rotámetro y finalmente la bomba de vacío.

La bomba de vacío de la marca BARNA-VACIO, tiene un caudal de aspiración de 4000 litros/hora y el rotámetro elegido puede

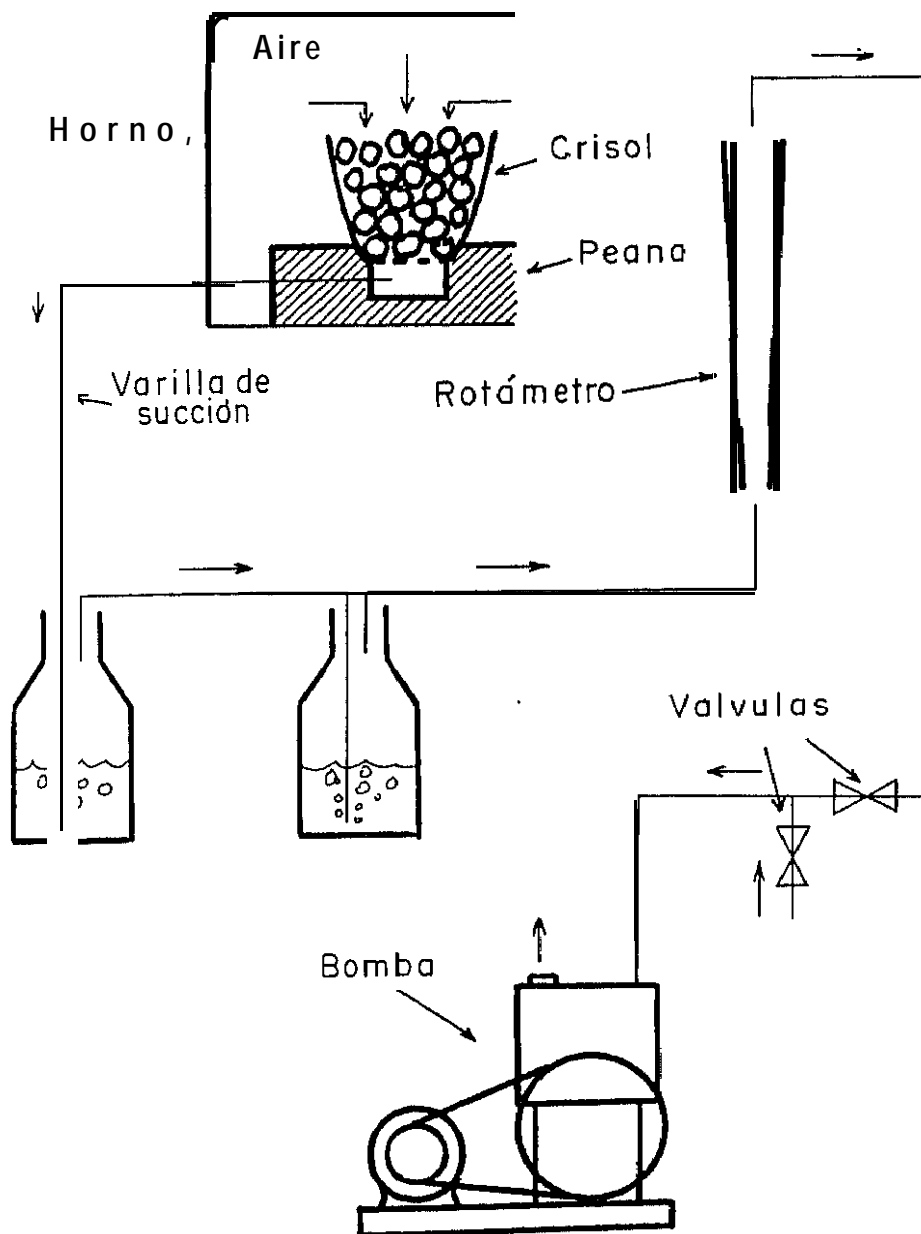


Fig. 15.- Esquema de la instalación de
pi roconsolidación

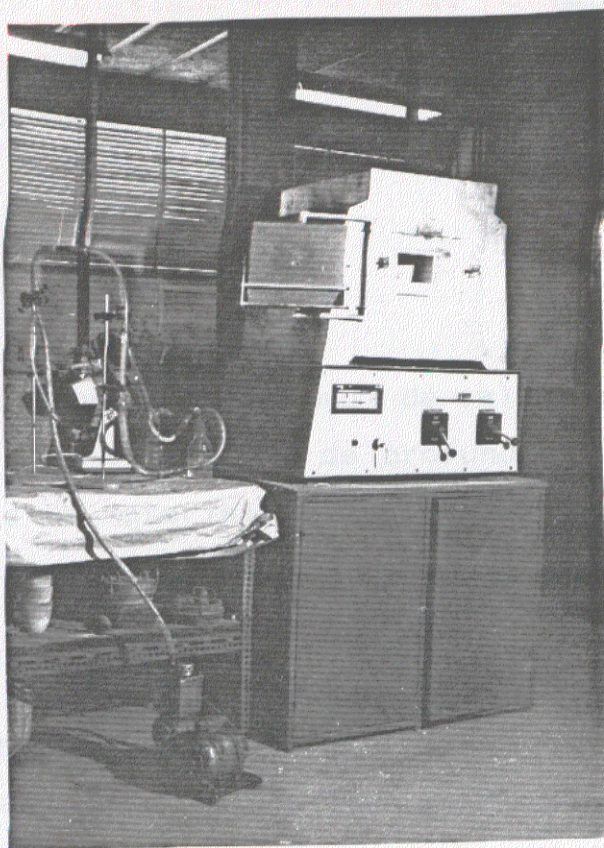


Fig. 16.- Instalación de piroconsolidación

efectuar mediciones de caudal de hasta 20 litros por min. Entre la bomba y el rotámetro se sitúa una válvula de paso de aire, con la que se regula el caudal del mismo.

La instalación se completa con dos frascos lavadores, con agua en su interior, por los que se hace pasar el aire caliente procedente del horno antes de su paso por el rotámetro y la bomba.

5.2.1.- Horno de mufla

Para efectuar los tratamientos de piroconsolidación

necesarios, se ha utilizado un horno de mufla eléctrico, marca Herón, que permite alcanzar fácilmente temperaturas de trabajo de 1650 K, e incluso superiores.

5.2.1.1.- Descripción

Este horno dispone de una cámara de calentamiento de 180 mm. de anchura, 150 de altura y 300 de profundidad. Toda la cámara está revestida de un material refractario de alto contenido en alúmina, y un calorifugado formado por una capa de ladrillo poroso y otra de fibras de silicato.

En la fotografía de la Figura 17, se recoge una vista desde la entrada de la cámara del horno, se ve en primer plano el crisol con los pelets y la peana sobre la que se asienta.

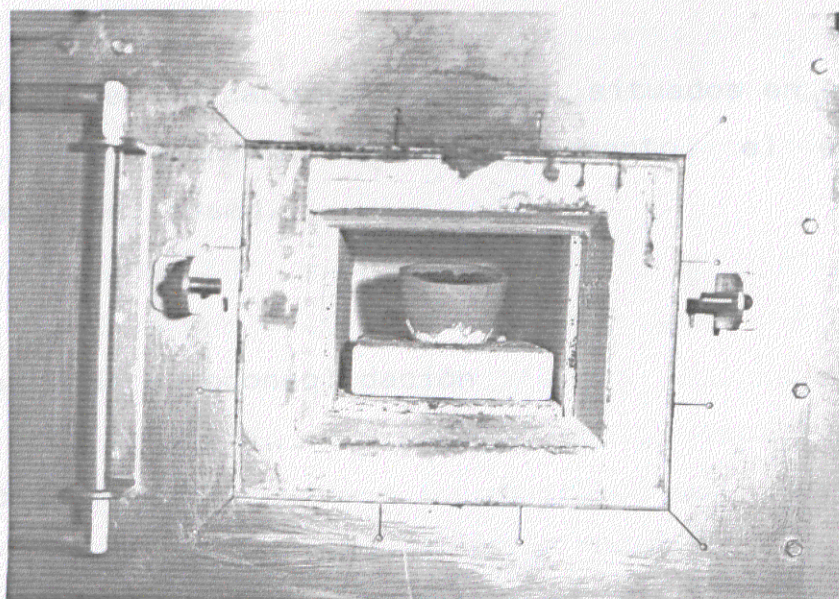


Fig. 17.- Cámara del horno

5.2.1.2.- Calentamiento y regulación de la temperatura

El calentamiento se realiza por medio de ocho barras de carburo de silicio conectadas a un transformador regulable. La regulación se efectúa con dos mandos, uno, que se puede considerar de regulación gruesa y otro de regulación fina; permitiendo con ello un amplio margen de posibilidades. En nuestros ensayos, y después de diversos tanteos, se fijaron las posiciones de estos dos mandos y se mantuvieron sin variación en todo el trabajo.

El horno está provisto de un regulador de temperatura que permite fijarla en el valor deseado y que efectúa la conexión, o desconexión, del equipo de forma automática. El regulador cuenta para la toma de temperatura, con un termopar de Pt/Pt-Rh que está ubicado hacia el centro geométrico de la cámara de calentamiento. La precisión de éste equipo es de 5 grados para las temperaturas consideradas en nuestros ensayos.

Una serie de indicadores luminosos, situados en el frontal del horno, nos indican, en cada momento, el estado de funcionamiento del mismo.

5.2.2.- Ensayo de piroconsolidación

5.2.2.1 .- Descripción

Se toman 300 g de bolas verdes y se depositan en el crisol agujereado por el fondo, situándolo en la peana del interior del horno. Una vez colocado, se acciona la bomba y se regula la aspiración a un caudal de 7 l itros/min. para la temperatura y

presión ambientales. Se sitúa el regulador de temperatura en 400 K y se conecta el horno, manteniéndolo en esta posición durante media hora. Esta etapa deja las bolas perfectamente secas. Pasado este tiempo se desplaza la aguja del regulador hasta la temperatura de ensayo deseada. Alcanzada ésta, se mantiene constante durante 20 min., pasados los cuales se extrae la muestra del horno y se la deja enfriar al aire.

La Figura 18 esquematiza todo el *proceso* de calentamiento de los pelets en el horno para todas las temperaturas de *ensayo*.

Las temperaturas fijadas para los ensayos de piroconsolidación cubren el rango que va desde 1323 hasta 1623 K, en intervalos de 50 K.

No se han considerado temperaturas inferiores porque en estas condiciones el mineral y los aditivos apenas sufren movilización, y los pelets, como consecuencia, presentan una consistencia muy baja que les hace inapropiados para efectuar un seguimiento de la evolución microestructural con garantía de éxito, aparte de que tal evolución es prácticamente inexistente.

A temperaturas por encima de 1623 K, e incluso a esa temperatura, en algunos casos el pelet se encuentra en un estado semipastoso, las bolas pierden consistencia uniéndose entre sí para formar una masa deformable, que fácilmente ataca las paredes de los *crisoles* disolviéndolos e incorporando sus constituyentes a la masa mineral, con lo que cualquier intento por definir su composición o estructura puede venir falseado por estas reacciones indeseadas.

El caudal de aire utilizado para la oxidación de la

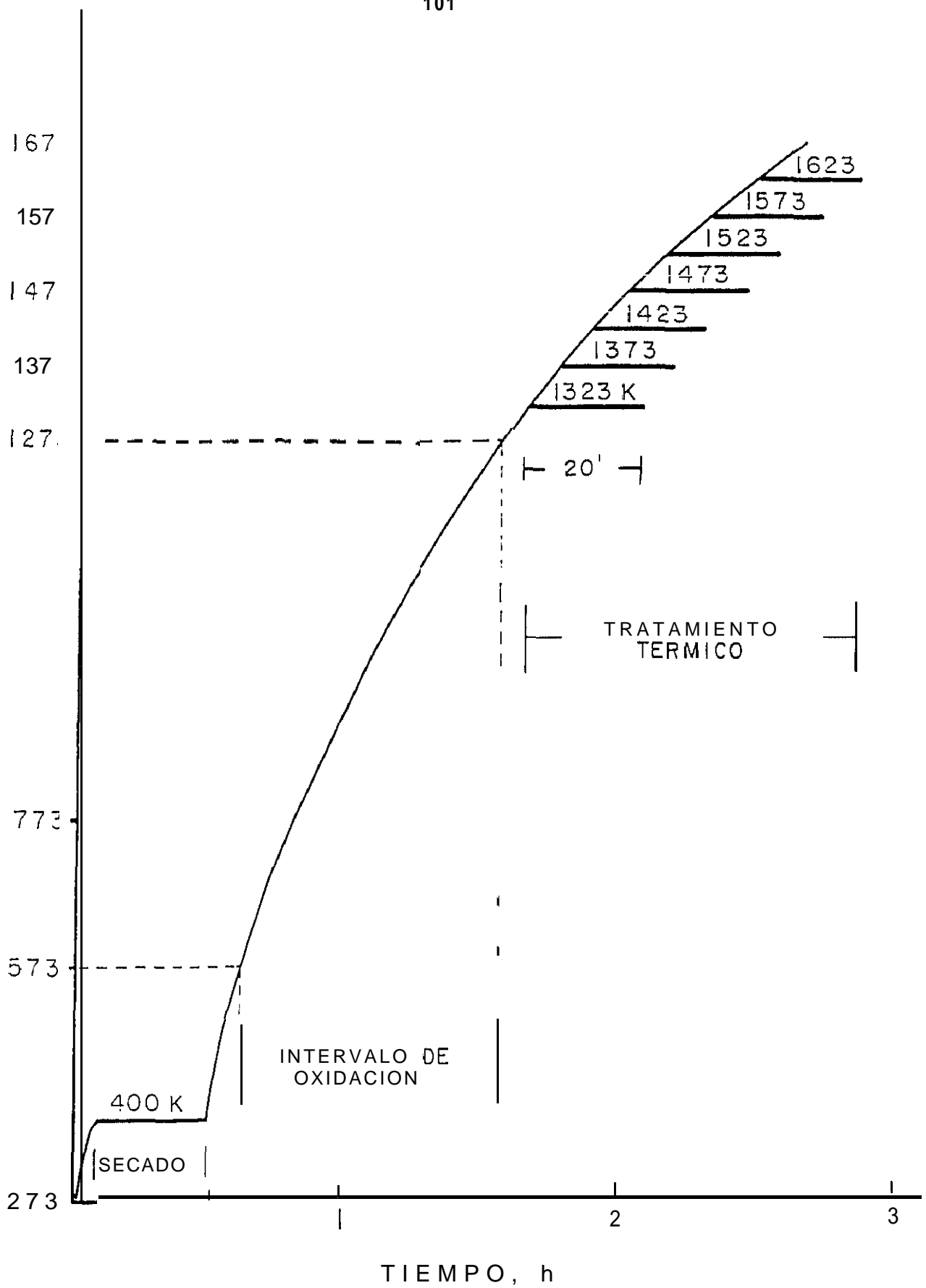
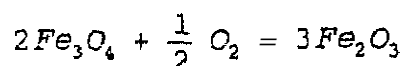


Fig. 18.- Esquema del proceso de calentamiento

magnetita, ha sido mucho mayor del teórico, para compensar las fugas y mantener una atmósfera rica en oxígeno en las cercanías del pelet, garantizandose así una oxidación completa.

Según la reacción de oxidación de la magnetita:



se necesita medio mol de oxígeno para oxidar completamente dos moles de magnetita, como en el crisol disponemos de 1,3 moles de magnetita, necesitaremos por tanto 0,33 moles de oxígeno para su completa oxidación, el equivalente a 35,2 *litros de aire en condiciones normales*.

Con los resultados de los trabajos ^{(18),(19)}, sobre la oxidación de la magnetita, se pueden establecer las condiciones en el ensayo de piroconsolidación para permitir una garantía teórica de oxidación. Así por ejemplo, el tiempo necesario para la oxidación total de un pelet de 2 mm. de diámetro, que se encuentra rodeado de aire en el entorno de temperatura comprendido entre 1213 y 297 K, es inferior a 15 minutos.

Pero en ninguno de los trabajos consultados aparecen resultados sobre el comportamiento de los pelets a temperaturas inferiores a 693 K.

Como resultado de nuestros ensayos termogravimétricos efectuados sobre el mineral sin aditivos, queda patente, que la ganancia en peso de la muestra comienza a partir de los 573 K, y que cuando se alcanzan 693 K de temperatura, en ese momento el peso se ha incrementado un 10 % sobre la ganancia total. Este

proceso viene acompañado por una reacción exotérmica que esta claramente identificada en el análisis térmico diferencial que se realiza de forma paralela. La ganancia máxima de peso se alcanza cuando la temperatura llega a 1273 K.

Por tanto puede tomarse la temperatura de 573 K como la de comienzo del proceso de oxidación de la magnetita, y que ésta puede darse por concluida cuando la temperatura alcanza los 1273 K.

Con los datos bibliográficos junto con los resultados obtenidos de nuestros propios ensayos, se diseñó el modelo de calentamiento para el horno de pi roconsolidación.

La magnetita comienza su oxidación a 573 K y se completa a 1273 K, si la atmosfera que le rodea es el aire. El tiempo empleado por el horno, en nuestros ensayos, para pasar de 573 a 1273 K, es de 55 min.; por tanto, siendo el caudal de aire suministrado a la muestra de 7 l/min., el gasto supone $7 \text{ l/min} \times 55 \text{ min.} = 385 \text{ litros}$; como 0,33 moles de oxígeno nos lo proporcionan 35,2 litros de aire, estamos multiplicando casi por 11 el gasto teórico necesario.

La introducción de ésta masa de aire no perturba la temperatura del ensayo, puesto que entra por un orificio practicado en la pared del horno y barre la cámara del mismo antes de pasar por el lecho de pelets, y por tanto no los enfría.

No hay nada tan concluyente como la experiencia practica que pueda venir a corroborar o no la bondad de unas condiciones experimentales, y así, se han realizado algunos ensayos previos de tanteo, para conocer el perfil de oxidación de la magnetita.

De los distintos ensayos efectuados se extrajo la media que se exoone en la Tabla VIII.

TABLA VIII. - Contenido de ferroso a distintas temperaturas.

Temp. en $^{\circ}\text{K}$	1073	1173	1223	1273	1323
% de Ferroso	3,80	1,16	0,68	0,35	0,35

Estos resultados corresponden a la media de tres pelets tomados al azar, concretamente a los pelets de designación L, D-1 y K-2, y es una media aritmética efectuada entre el resultado del análisis de la parte superior del crisol y el obtenido analizando las bolas del fondo. Los resultados nos indican que el ensayo realizado en estas condiciones ofrece suficiente garantía con respecto a la oxidación conseguida, y que la aparición de ferroso a temperaturas superiores, no puede atribuirse a una mala oxidación.

Estos valores se han visto confirmados con los ensayos de Análisis Termogravimétrico (ATG) efectuados, y cuyos resultados se verán en el próximo capítulo.

5.2.3.- Análisis térmico.

El análisis térmico es una técnica especial que permite efectuar un estudio sistemático de los materiales bajo tratamiento térmico. Mide la interdependencia de los parámetros de *alguna* propiedad física de la sustancia estudiada, con respecto a una temperatura determinada ⁽¹²⁰⁾.

LOS cambios estructurales que ocurren durante el tratamiento, ya sean de naturaleza física o química, son registrados simultáneamente con la temperatura a la que se producen.

De esta forma se obtiene un conocimiento del comportamiento de los materiales y pueden extraerse conclusiones sobre su composición y predecir sus características.

Se puede efectuar un estudio simultáneo de propiedades de las sustancias, por ejemplo, puede realizarse al mismo tiempo el análisis termogravimétrico (ATG), junto con el térmico diferencial (ATD), obteniendo con ello una información más completa. Este método es el que se ha elegido para efectuar nuestros ensayos.

Las posibles aplicaciones de estos equipos son:

ATG - Análisis termogravimétrico.

ATD - Análisis térmico diferencial,

DTG - Derivada termogravimétrica (derivada del análisis termogravimétrico con respecto al tiempo).

DATD- Derivada del análisis térmico diferencial (derivada del análisis térmico diferencial con respecto al tiempo).

La termobalanza utilizada, en nuestros ensayos, es de la marca NETZSCH, modelo STA - 409 de brazo vertical, consta esencialmente de tres partes.

- a) Unidad de medida, con horno capaz para 1873 K.
- b) Elementos de registro y control.

c) Sistema de vacío y control de la atmósfera.

Las muestras son introducidas en unos crisoles de alúmina de forma especial, que permiten en el momento del ensayo, tener alojado en su interior un termopar de Pt- Pt 10% Rh.

Latermobalanza lleva incorporado un programador controlado por un microprocesador, el cual permite programar el ensayo, además en caso de fallo en la línea de alimentación, los datos recogidos hasta ese momento por el programa, permanecen a salvo en su memoria. Los datos del ensayo son almacenados por el programa y pueden leerse en la pantalla en cualquier momento, incluso estando realizando el ensayo.

La compensación de la temperatura ambiente se realiza automáticamente mediante un dispositivo formado por un sensor y varios resistores, que producen un voltaje que corresponde al termovoltaje de la temperatura ambiente y lo anulan.

Entre las distintas escalas de temperatura que pueden seleccionarse, hemos elegido, para nuestros ensayos, la que va desde 273 K hasta 1973 K, utilizando para ello termopares de Pt-Pt10%Rh por su mejor respuesta en este intervalo de temperatura.

5.2.3.1.- Análisis térmico diferencial (ATD).

Es una técnica dependiente de los cambios de energía.

En la técnica de análisis térmico diferencial se detecta el calor desprendido o absorbido por efecto de cambios de fase producidos en una sustancia que se está calentando.

Cuando la muestra en estudio alcanza una temperatura inferior a la de la muestra de referencia, el AT es negativo; cuando tiene lugar una reacción exotérmica, la muestra recibe calor de dos fuentes, la exterior y la generada por la reacción que se está produciendo; entonces AT será positivo,

En las curvas de ATD se observan claramente todos los cambios de energía que se producen en la muestra durante el calentamiento; por otra parte, el área del pico correspondiente a cada uno de los efectos exotérmicos o endotérmicos, cuantifica la energía implicada en la reacción correspondiente.

5.2.3.2.- Análisis termogravimétrico.

Se refiere a la técnica en la cual el peso de una sustancia durante un calentamiento o enfriamiento controlado, es función de la temperatura o del tiempo

$$\text{Peso} = f(T \text{ y } t)$$

La curva que se obtiene se conoce como la curva TG.

Las curvas ATD y TG se obtuvieron simultáneamente en una misma muestra de aproximadamente 370 mg. LOS ensayos se realizaron calentando la muestra desde temperatura ambiente hasta 1773 K. Las condiciones utilizadas fueron las siguientes:

Velocidad de calentamiento.. . . , . 10 /min.

Velocidad de registro.....120 mm/hora.

Materia inerte de referencia.. . ,Alúmina calcinada.

Sensibilidad del ATD.....250 μV

Sensibilidad del TG.....10 0 mg.

Atmósfera.....Aire.

5.2.4.- Microscopio electrónico de barrido

Para conocer la evolución microestructural de los constituyentes del pelet a lo largo de las temperaturas de tratamiento, se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido marca JEOL, modelo JXA-840, que dispone de un microanalizador que permite realizar análisis por dispersión de energía y longitud de onda. Este equipo proporciona análisis cualitativos o cuantitativos con una precisión del 2%. Un sistema de ampliación permite observar la superficie de la muestra de 20 a 100.000 aumentos en condiciones favorables.

El fundamento del MEB es muy simple ⁽¹²¹⁾, consiste en enviar un haz de electrones sobre la muestra y hacerlo desplazar sobre ella, registrando mediante un detector apropiado el resultado de su interacción con la muestra bajo la forma de cualquiera de las señales que se originen, de modo que se vaya estableciendo una correspondencia entre el lugar de la muestra en que está el haz en un momento determinado y el brillo luminoso de un segundo haz que se desprende de la muestra y que incide sobre una pantalla fluorescente que indica en cada punto la cantidad de información que se está produciendo, y cuya composición para todos los puntos barridos constituye la imagen que se quiere obtener.

5.2.4.1.- Descripción del procedimiento.

De todos los ensayos realizados con los pelets, Se toman Una

bolas, se introducen en un molde y se las cubre con una resina de poliéster. Una vez fraguada, se cortan por un plano que pasa por el centro de las bolas, se someten a un lijado y finalmente se pulen en paño con óxido de alúmina como abrasivo.

Las muestras así preparadas y sin atacar, se metalizan. El tipo de metalización depende de la información que se desee obtener. Para realizar microanálisis, la metalización debe ser la mínima posible para que no se produzca eliminación de carga, y para ello, lo mejor es emplear carbono, elemento conductor y poco absorbente de los rayos X.

Las muestras se introducen en una campana de vacío, y por medio de unos electrodos de carbono se hace saltar una chispa, se producen diminutas partículas de carbón, que se depositan sobre las muestras, cubriéndolas de una fina película.

La muestra se coloca en un portamuestras metálico. Para favorecer el contacto eléctrico entre la muestra y el portamuestras se emplean pinturas conductoras, que son suspensiones, generalmente de plata o de carbón. La muestra es posible moverla en las tres direcciones X, Y y Z, y girarla o inclinarla con movimiento mecanizado.

El portamuestras lleva alojado en el borde, un trozo de cobalto puro, el cual se usa como elemento patrón para los análisis cuantitativos.

En un principio la muestra se observa con pocos aumentos, generalmente 200, lo que nos permite abarcar grandes zonas y tener así una idea general de la misma: forma y tamaño de los granos, homogeneidad, etc. La zona elegida preferentemente para

efectuar las primeras observaciones fue la equidistante entre el centro y el borde del **pelet**, en casos especiales se examinaron zonas del centro y del borde, tomando siempre en consideración la ubicación en el **oelet** de la zona examinada.

Cuando se han realizado análisis cuantitativos sobre microconstituyentes, se ha procedido de una de las dos formas siguientes: o bien de forma puntual, o bien, si era posible, tomando una ventana mas o menos **amplia** de la zona a analizar.

Hay que tener en cuenta, que cuando se realiza un análisis cuantitativo puntual, la zona **analizada**, no es solo la superficie sobre la que se proyecta el haz, sino **también** la que se encuentra en el interior de la muestra bajo esa superficie, la zona analizada presenta forma de pera, mas o menos achatada, dependiendo del voltaje de aceleración empleado; la distancia "d", el diámetro final del haz, es un parametro importante para conocer el poder de resolución del equipo y depende de varias características de **construcción** del mismo y también de la fluctuación del potencial de aceleración. En la Figura 19, se indica de forma aproximada la zona analizada. Como puede apreciarse, la información que se obtiene con los electrones secundarios de los mas utilizados, es la que procede de la parte mas cercana a la superficie.

En nuestros ensayos se ha utilizado un potencial de aceleración de 15 KV, que junto con las características del equipo corresponden a un volumen mínimo analizado de **1** micra cúbica.

La otra posibilidad del equipo que ya se comentó antes, es la de efectuar un análisis de una zona mas o menos amplia, que

se puede elegir a voluntad, incluso abarcando todo el campo de visión.

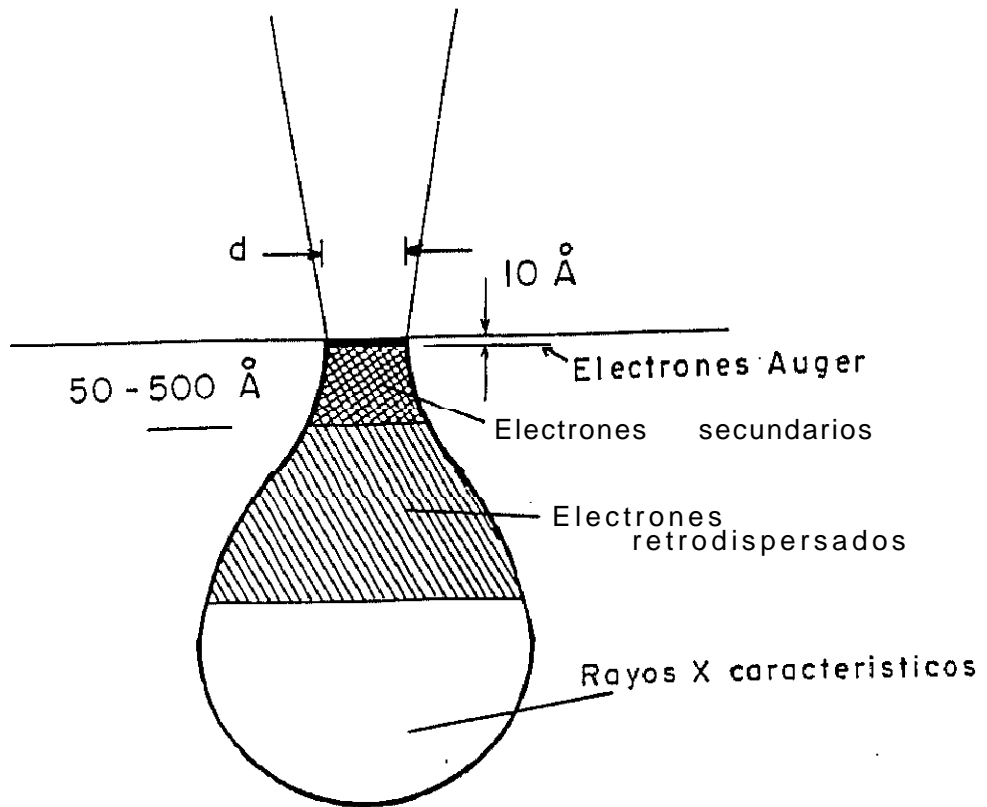


Fig. 19.- Zonas analizadas según las técnicas
empleadas

Capítulo 6

RESUL TADOS Y DISCUSION

6.- RESULTADOS Y DISCUSION.

En este capítulo, se recogen y discuten los resultados que se han obtenido en los ensayos de piroconsolidación, análisis térmico y microscopia electrónica de barrido.

En el pelet siderúrgico el contenido en Fe^{++} es fundamental para determinar la calidad de un pelet y su comportamiento en el horno alto, en general los valores altos indican una baja calidad.

La magnetita tiene un contenido en Fe^{++} del 24%. Los pelets que han sido fabricados con magnetita, se oxidan en las primeras etapas de piroconsolidación, y su contenido en Fe^{++} desciende a valores inferiores al 1%. Si la temperatura de calentamiento aumenta, la hematites formada se disocia y se vuelve a regenerar la magnetita. Pero la temperatura a la que ocurre este proceso parece variar con el tipo de pelet, y siempre es significativamente más baja que la que corresponde con las predicciones termodinámicas. Es en la disociación que se produce en este segundo tramo de calentamiento en donde se va a centrar nuestro trabajo y en la influencia que sobre el mismo puedan ejercer los aditivos añadidos al pelet.

Se pretende estudiar, por distintos procedimientos, el mecanismo de la formación de Fe^{++} . Por un lado, un desarrollo matemático permitirá establecer el contenido en ferroso de un determinado pelet en función de su temperatura de calentamiento y de los aditivos añadidos, y por otro lado se establecerá el mecanismo de aparición de este ferroso con la ayuda de la

termogravimetría y de la microscopia electrónica.

6.1.- Contenido en ferroso de las bolas piroconsolidadas.

Una vez preparados los pelets en el disco granulador de la forma descrita, el siguiente paso consiste en efectuar los ensayos de piroconsolidación como ya se ha indicado.

De los pelets consolidados a las distintas temperaturas, se toma una muestra representativa que se muele y analiza para conocer su contenido en *ferroso*.

Con los resultados obtenidos de cada pelet a las distintas temperaturas, se ha elaborado la Tabla IX. Estos resultados están ordenados en orden creciente de basicidades por grupos de igual basicidad, y dentro de cada grupo, están ordenados según la relación MgO/CaO decreciente.

Estudiando la tabla, se observa que el contenido en Fe^{++} , permanece prácticamente constante en las dos primeras columnas, temperaturas de 1323 y 1373 K. respectivamente, y su porcentaje corresponde al de un pelet totalmente oxidado.

En la columna correspondiente a la temperatura de 1423 K ya se detecta un ligero incremento del valor del Fe^{++} , que a partir de aquí, aumenta conforme lo hace la temperatura, de forma general para todos los pelets, excepto para el K-I, que corresponde al mineral sin aditivos, que es mas refractario a la disociación térmica, permaneciendo con la totalidad del hierro en estado férrico a la temperatura de 1473 K.

TABLA IX. - Contenido en Fe^{++} de los pelets piroconsolidados.

Tipo	Temoeratura K						
	1323	1373	1423	1473	1523	1573	1623
K-2	0,27	0,28	0,27	0,60	2,98	3,50	7,30
K-1	0,26	0,26	0,26	0,26	1,77	2,94	4,84
H-1	0,38	0,38	0,40	0,45	1,63	3,00	3,53
H-2	0,35	0,37	0,41	0,60	0,95	1,35	5,78
I-2	0,39	0,41	0,41	0,97	4,51	5,26	8,26
I-1	0,37	0,39	0,39	0,52	1,20	1,91	8,11
G-1	0,37	0,38	0,38	0,82	1,17	3,60	6,50
B-1	0,40	0,40	0,47	1,05	2,78	4,65	5,71
J	0,34	0,32	0,34	0,34	1,23	1,98	6,96
C-1	0,37	0,43	0,54	2,40	7,33	8,92	10,50
D-1	0,45	0,40	0,54	0,81	2,71	7,07	13,31
E-1	0,45	0,40	0,41	0,90	3,96	4,20	7,91
G-2	0,35	0,35	0,40	0,52	3,14	5,38	6,55
A-1	0,60	0,50	0,63	0,90	1,20	1,42	4,70
C-2	0,60	0,70	1,50	3,83	6,99	9,28	10,26
D-2	0,55	0,60	1,20	3,71	6,51	10,30	11,70
E-2	0,54	0,54	0,54	1,12	6,11	13,05	13,47
L	0,40	0,30	0,45	1,20	2,98	5,33	7,37
A-2	0,50	0,50	0,47	1,05	1,97	2,40	13,10
B-2	0,30	0,35	0,30	0,82	2,17	3,12	13,80
C-3	0,50	0,60	0,67	2,55	5,18	9,03	13,98
D-3	0,60	0,60	0,73	2,70	3,60	5,90	12,70
E-3	0,60	0,80	1,23	2,83	4,56	8,90	10,23
F-1	0,50	0,55	0,87	3,44	4,22	5,60	13,13
A-3	0,30	0,55	0,42	1,43	4,94	5,91	14,78
B-3	0,28	0,35	0,42	1,19	3,13	3,77	13,66
C-4	0,55	0,50	1,44	4,18	10,40	10,47	14,98
D-4	0,40	0,45	0,96	3,43	6,53	7,71	13,93
E-4	0,45	0,40	1,47	3,24	7,39	10,90	13,15
F-2	0,55	0,50	1,47	3,80	4,40	9,16	12,85
A-4	0,25	0,23	0,29	2,06	5,92	6,06	11,87
B-4	0,58	0,60	1,17	2,03	3,51	6,05	13,30

A medida que nos desplazamos por la tabla a contenidos crecientes de basicidad, observamos que el nivel de ferroso es más acentuado conforme crece la misma,

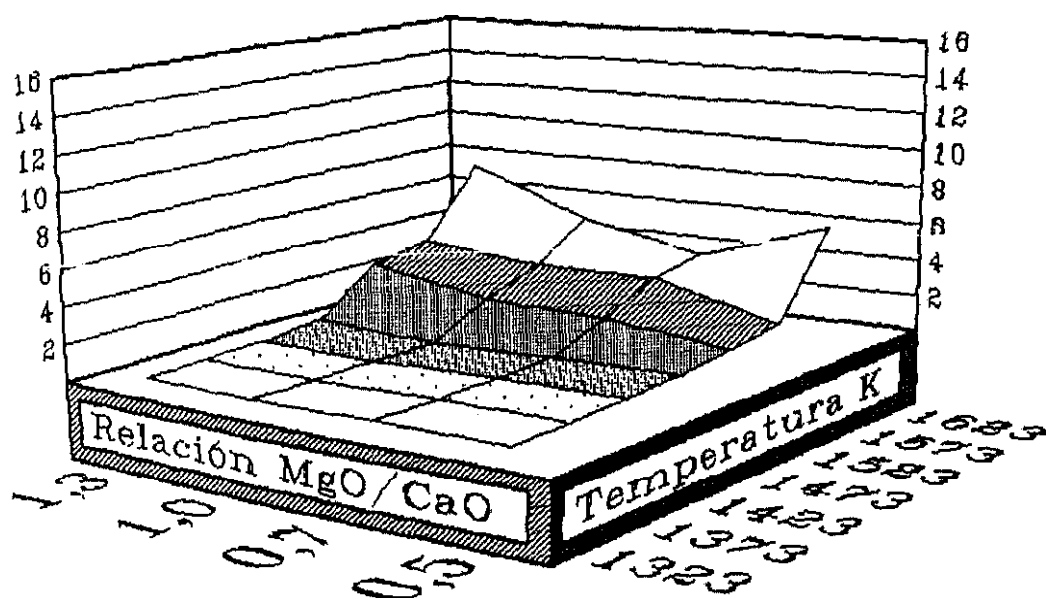
Dentro de un mismo grupo de basicidad y temperatura determinados, el valor del Fe^{2+} se incrementa conforme lo hace la relación MgO/CaO , cumpliéndose para todas las basicidades consideradas y en todo el intervalo de temperaturas en el que se aprecia disociación térmica, excepto para la temperatura de 1623 K en la que solo tiene validez para basicidades inferiores a 1,3. Para basicidades superiores, y para esa temperatura, el valor del ferroso no parece verse afectado por el valor de la relación MgO/CaO .

De lo anterior se deduce,, que la temperatura tiene un efecto marcado, así como el valor de la basicidad, jugando un papel importante en el fenómeno de disociación térmica. De igual forma parece actuar la relación MgO/CaO , siendo su efecto más acusado a temperaturas medias, que indica, que de estos dos componentes, el MgO tiene una alta influencia a temperaturas medias, mayor que la del calcio, y que solamente cuando la temperatura se eleva, la influencia de los dos parece igualarse.

Se han representado los valores de la Tabla IX en diagramas de tres dimensiones, representando el contenido en Fe^{2+} en función de las temperaturas de tratamiento y de la relación MgO/CaO para cada basicidad considerada. Estos diagramas están recogidos en las Figuras 20 a 22. Puede verse en ellos como influye el índice de basicidad, la relación de óxidos y la temperatura en la aparición del ión Fe^{2+} .

Hechas estas observaciones, trataremos de encontrar una

Basicidad 0,4



Basicidad 0,7

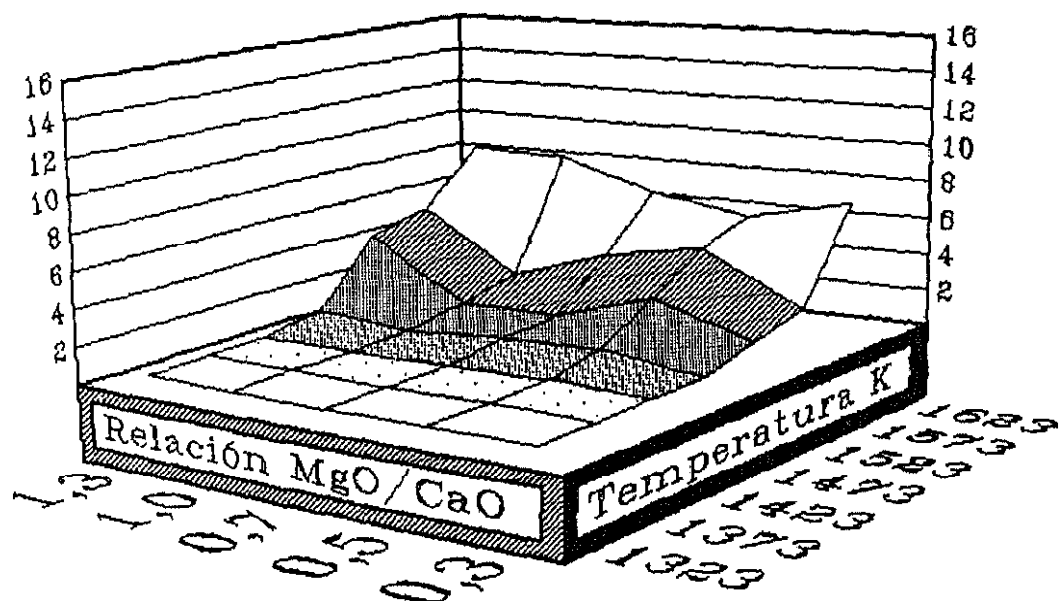
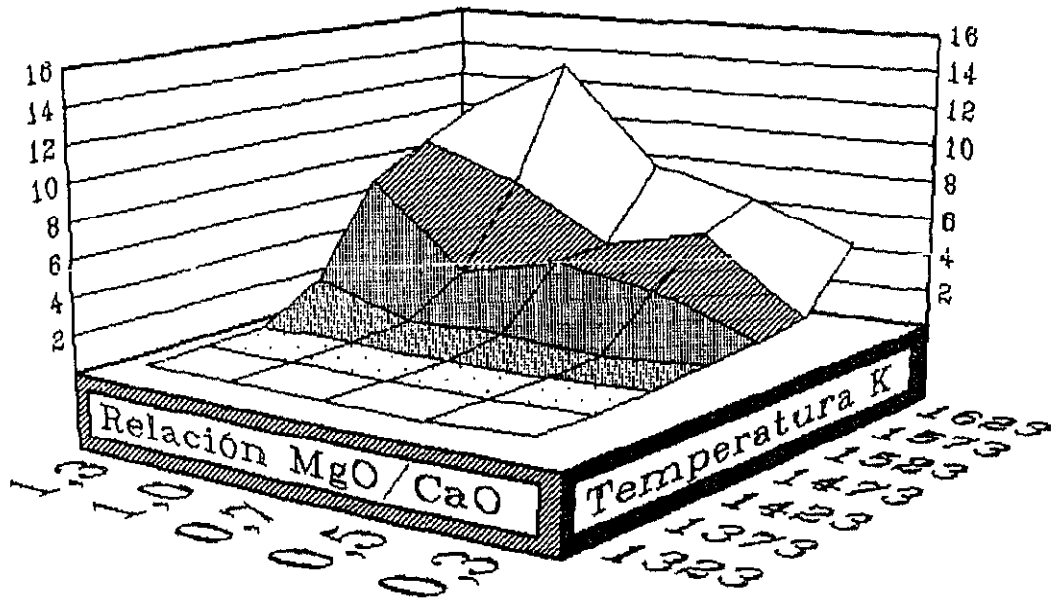


Fig 20.- contenido en Fe^{++} para los índices d e
basicidad de 0,4 y 0,7

Basicidad 1,0



Basicidad 1,3

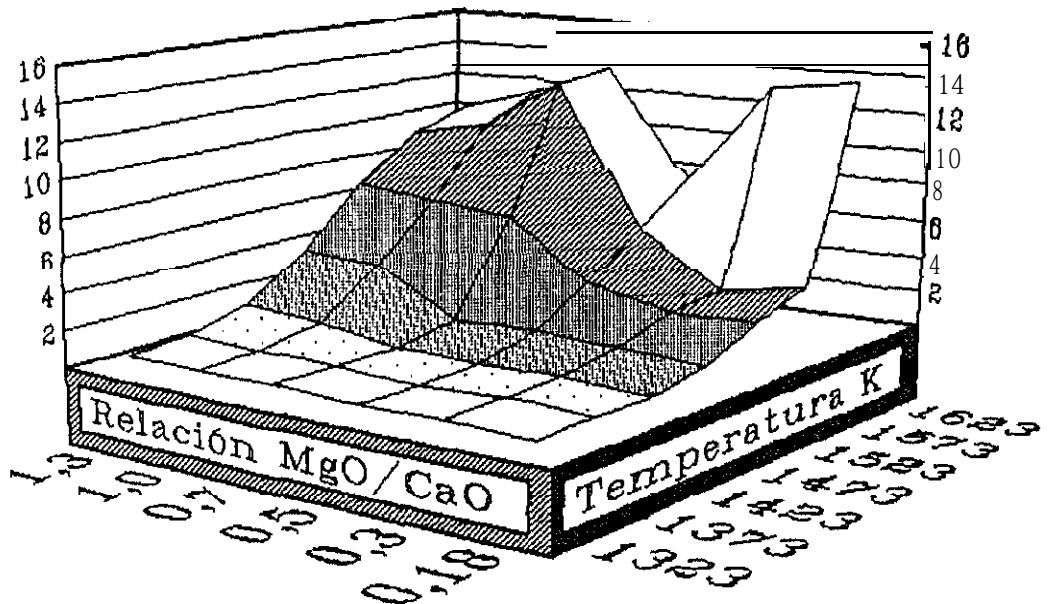
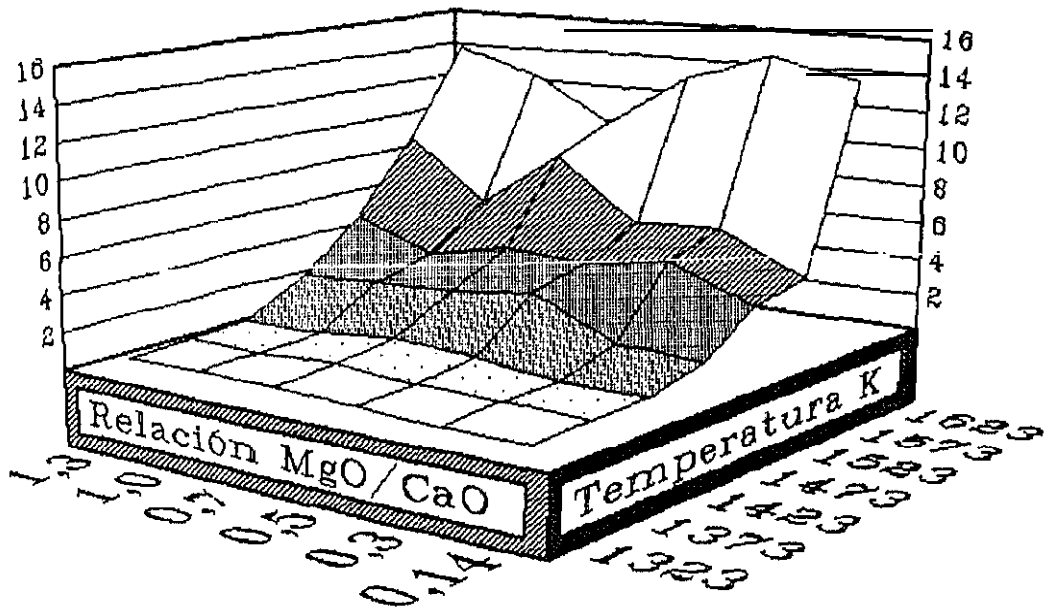


Fig. 21.- Contenido en Fe^{++} para los índices de basicidad de 1,0 y 1,3

Basicidad 1,6



Basicidad 1.9

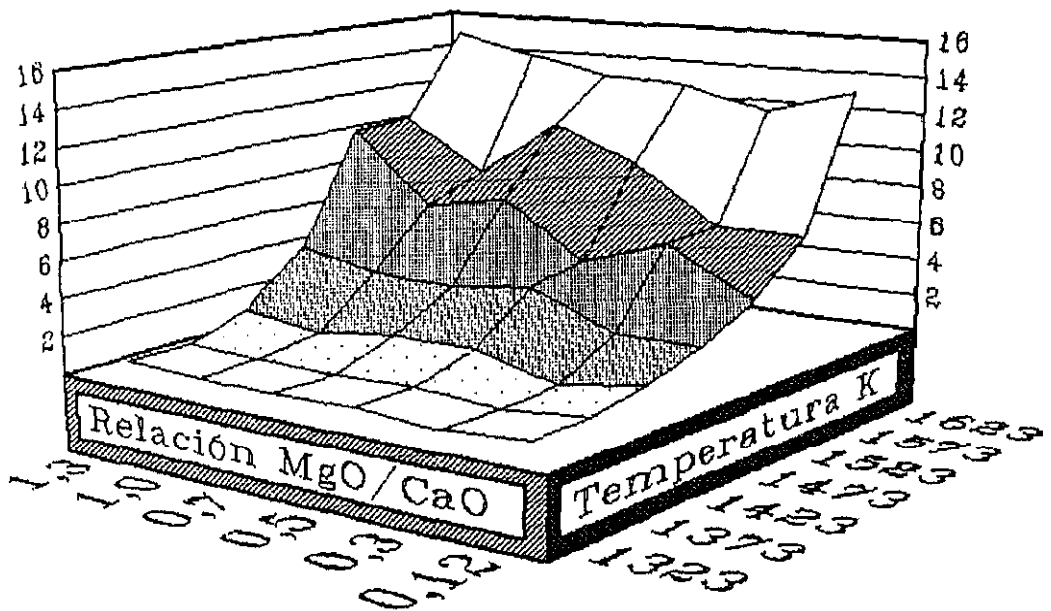


Fig. 22.- Contenido en Fe'' para los índices de basicidad 1,6 y 1,9.

relación que permita definir el contenido **en ferroso en función** de las variables del proceso, temperatura, basicidad y relación **MgO/CaO**, de modo que conociendo estas se pueda establecer el contenido de Fe" de un determinado pel et **después** de su tratamiento.

Para establecer la relación indicada anteriormente, hemos dispuesto de un programa de ordenador que permite el ajuste por el método de mínimos cuadrados de los valores dados, a distintos tipos de ecuaciones: polinomiales, logarítmicas, exponenciales y potenciales.

El ajuste se realiza con los puntos obtenidos poniendo, de cada pelet, en abscisas el valor de la temperatura y en ordenadas el contenido en ferroso.

Las ecuaciones obtenidas con el programa, llevan anejo un coeficiente de correlación que determina la bondad del ajuste; cuanto mas próximo a la unidad, mejor se considera que la ecuación correspondiente explica los hechos,

Este tratamiento ha sido seguido con todos y cada uno de los pelets, registrando todas las ecuaciones obtenidas, ya sean polinomiales, logarítmicas, exponenciales o potenciales, junto con sus coeficientes de correlación.

No se han recogido aquí todas el las ya que, además del escaso i nterés, resulta prolija su enumeración, baste decir que la mayoría han sido rechazadas por no tener un coeficiente de correlación aceptable. Solo dos tipos presentan, para la totalidad de los pelets, los mejores coeficientes, que se corresponden con ecuaciones polinomiales de primero y segundo

grado; del tipo $[Fe^{++}] = A + BT$, y la de segundo grado de la forma $[Fe^{++}] = M + NT + PT^2$. Los coeficientes de *correlación* para estas dos funciones son similares,

Una vez establecidas las funciones, vamos a tratar de encontrar como influyen la basicidad y la relación MgO/CaO , sobre los parámetros de esas ecuaciones. Para el lo, y con el mismo programa de ordenador, realizamos los ajustes para cada pelet tomando en abscisas los valores de la basicidad o relación MgO/CaO , y en ordenadas el valor del parámetro correspondiente, con los resultados siguientes:

En el caso de la ecuación de segundo grado, el parámetro M , correspondiente al termino independiente, presenta una elevada dispersión, con valores tanto positivos como negativos, y con tan escasa relación entre ellos, que es muy atrevido tomar un valor medio. Los ajusten indican que dicho parámetro no es función de la basicidad *ni* de la relación MgO/CaO .

En cuanto a los parámetros N y P , si bien en algunos casos parece existir una relación estrechamente ajustada con los valores de basicidad o relación MgO/CaO , en otros muchos no se observa. Debido a esto, hemos rechazado la función polinomial de segundo grado, ya que con ella hemos visto que no es posible explicar los hechos.

En el Anexo 1 se explica detalladamente el camino seguido para la obtención y desarrollo de dichas ecuaciones.

Descartada por tanto, la ecuación de segundo grado por las razones expuestas anteriormente, se continuó el estudio con la ecuación de primer grado de la forma:

$$[\text{Fe}^{2+}] = A + B T \quad (6.1)$$

siendo T , la temperatura en grados Kelvin.

Determinadas las rectas por regresión polinómica, se observa que existe un buen coeficiente de correlación entre cada una de ellas y los valores experimentales obtenidos en los pelets respectivos.

En la Tabla X, están reflejados los valores de los parámetros A y B , junto con los coeficientes de correlación correspondientes a cada una de las funciones obtenidas para los distintos pelets. Se puede comprobar que en más del 85% de los casos, existe una buena *correlación*.

Estudiando la tabla, se observa que el parámetro A , tiene en todos los casos un valor negativo, y que el parámetro B , pendiente de la recta, es muy pequeño, del orden de 10^{-2} , y positivo.

Por lo tanto, hay un determinado valor de la temperatura T (justo en el inicio del intervalo de validez de la función de cada uno de los pelets), en el que la cantidad de Fe^{2+} presente es nula, y esto ocurre, de acuerdo con la función, cuando la temperatura sea:

$$T = \frac{-A}{B}$$

a partir de la cual, empezará a aumentar el contenido en Fe^{2+} .

En la Tabla X están incluidas estas temperaturas, calculadas de acuerdo con cada una de las correspondientes ecuaciones. En

TABLA X.- Ecuaciones de los pelets ensayados, coeficiente de correlación y temperatura calculada de comienzo de la disociación.

MgO/CaO (R)	Basicidad	[Fe"] □ A + BT		Coef. de correla. (r)	T = -A/B
		A	B. 10 ⁻²		
1,3	0,4	-48,7	3,39	0,901	1437
"	0,7	-57,0	4,00	0,952	1425
"	1,0	-74,6	5,30	0,954	1408
"	1,3	-63,6	4,59	0,974	1386
"	1,6	-94,5	6,62	1,000	1427
"	1,9	-93,4	6,67	0,945	1400
1,0	0,4	-34,0	2,37	0,931	1435
"	0,7	-48,8	3,37	0,677	1448
"	1,0	-64,0	4,20	0,872	1524
"	1,3	-77,4	5,52	0,986	1402
"	1,6	-77,5	5,43	0,861	1427
"	1,9	-85,5	6,04	0,444	1416
0,7	0,4	-25,0	1,76	0,941	1421
"	0,7	-43,3	3,00	0,991	1442
"	1,0	-52,3	3,66	0,919	1429
"	1,3	-108,2	7,56	0,919	1431
"	1,6	-67,8	4,81	0,963	1410
"	1,9	-87,3	6,20	0,986	1407
0,5	0,4	-33,2	2,3	0,656	1444
"	0,7	-40,0	2,8	0,977	1418
"	1,0	-49,1	3,4	0,950	1444
"	1,3	-51,3	3,6	0,973	1428
"	1,6	-71,1	5,0	0,832	1420
"	1,9	-85,4	6,0	0,924	1415
0,3	0,7	-43,3	3,0	0,858	1452
"	1,0	-78,4	5,3	0,611	1468
"	1,3	-77,3	5,3	0,641	1452
	1,6	-95,9	6,7	0,855	1441
	1,9	-83,1	5,8	0,908	1429

las figuras 23 a 28, se han representado el contenido en Fe^{++} de cada uno de los pelets, en función de la temperatura para cada basicidad. Los parámetros de las rectas están también detallados en la Tabla X.

\$610 se han representado los valores del contenido en Fe^{++} para el intervalo 1423-1623 K, ya que para temperaturas inferiores, no se ha producido transformación alguna de la hematites, por lo cual, solo vamos a estudiar el intervalo correspondiente a la disociación.

En los procesos siderúrgicos, mejor dicho, en la composición de los pelets, intervienen otras sustancias, aditivos y gangas además del mineral, que son controladas bajo la forma de índice de basicidad y relación $\% \text{MgO} / \% \text{CaO}$, fundamentalmente.

Si llamamos b al índice de basicidad, tenemos:

$$b = \frac{\% \text{MgO} + \% \text{CaO}}{\% \text{SiO}_2 + \% \text{Al}_2\text{O}_3}$$

Podemos suponer que el contenido de SiO_2 y Al_2O_3 es constante, ya que en la mayoría de los pelets no se ha añadido ninguno de estos compuestos, ver Tabla VII.

Si hacemos $\% \text{SiO}_2 + \% \text{Al}_2\text{O}_3 = K_a$ nos queda:

$$b = \frac{\% \text{MgO} + \% \text{CaO}}{K_a}$$

$$\% \text{MgO} + \% \text{CaO} = b \cdot K_a \quad (6.2)$$

Si hacemos:

$$\frac{\% \text{MgO}}{\% \text{CaO}} = R \quad \% \text{CaO} = \frac{\% \text{MgO}}{R}$$

Basicidad 0,4

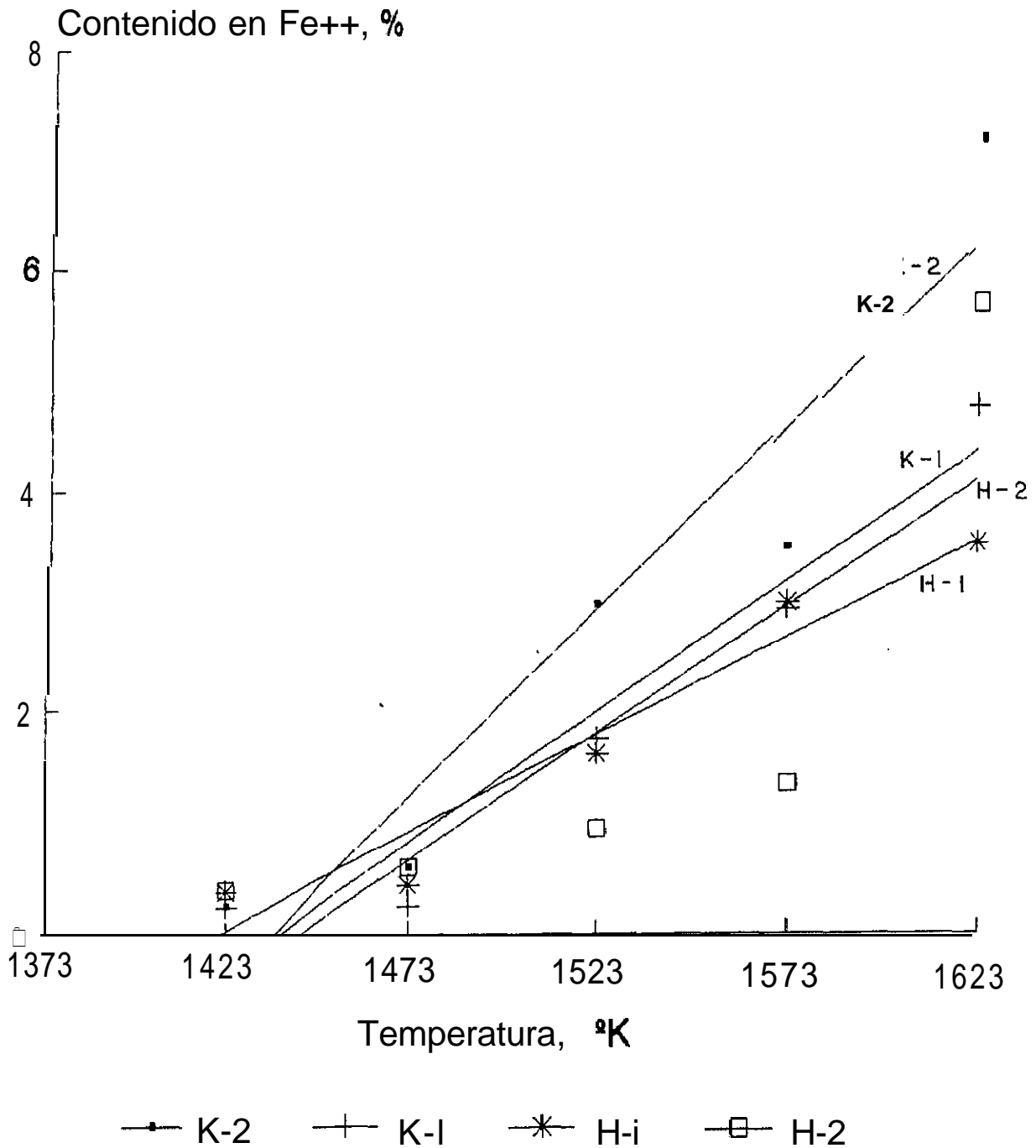


Fig. 23.- Contenido en Fe" en función de la temperatura para la basicidad de 0,4

Basicidad 0,7

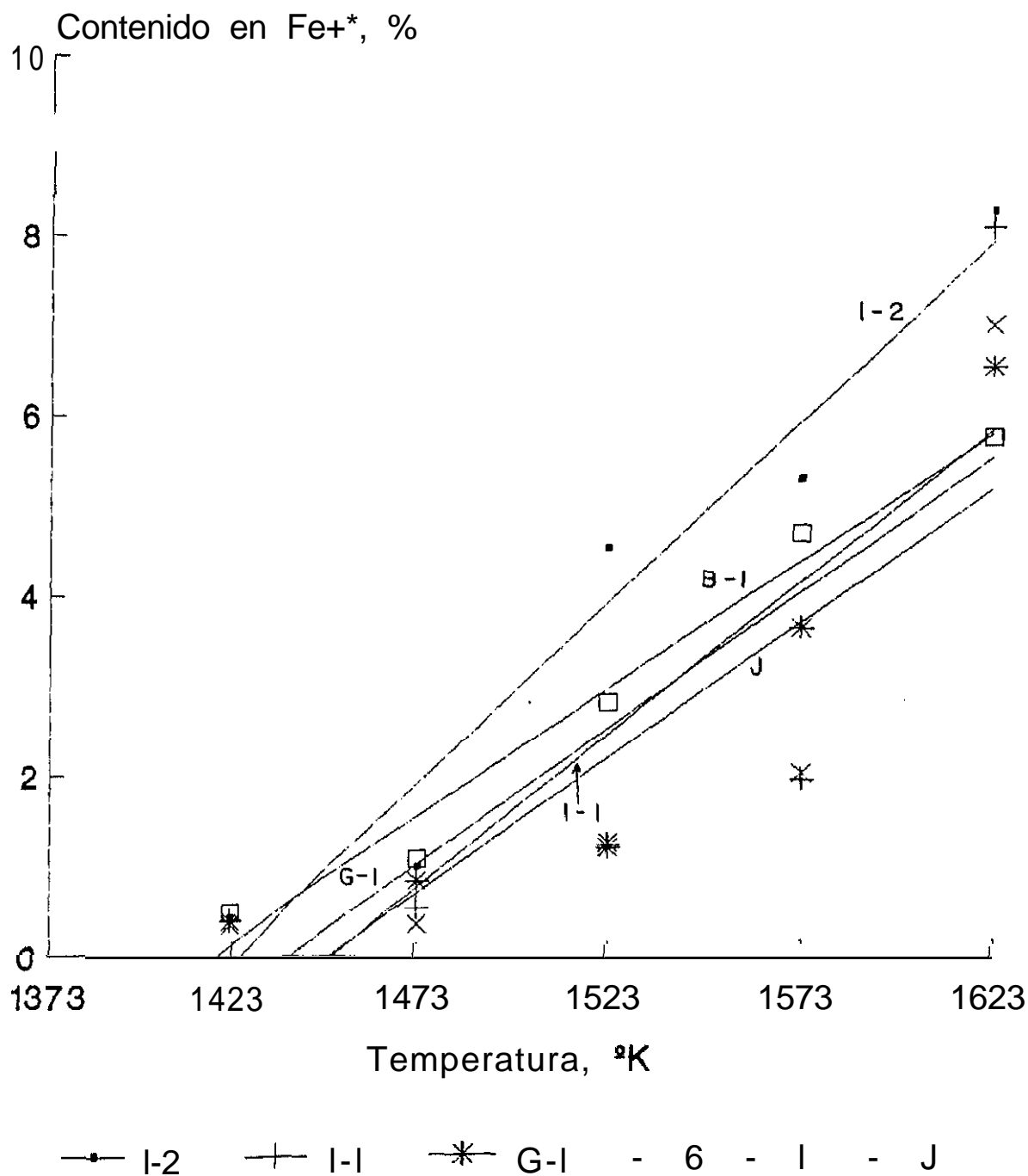


Fig. 24.- Contenido en Fe^{+*} en función de la temperatura para la basicidad de 0,7

Basicidad 1,0

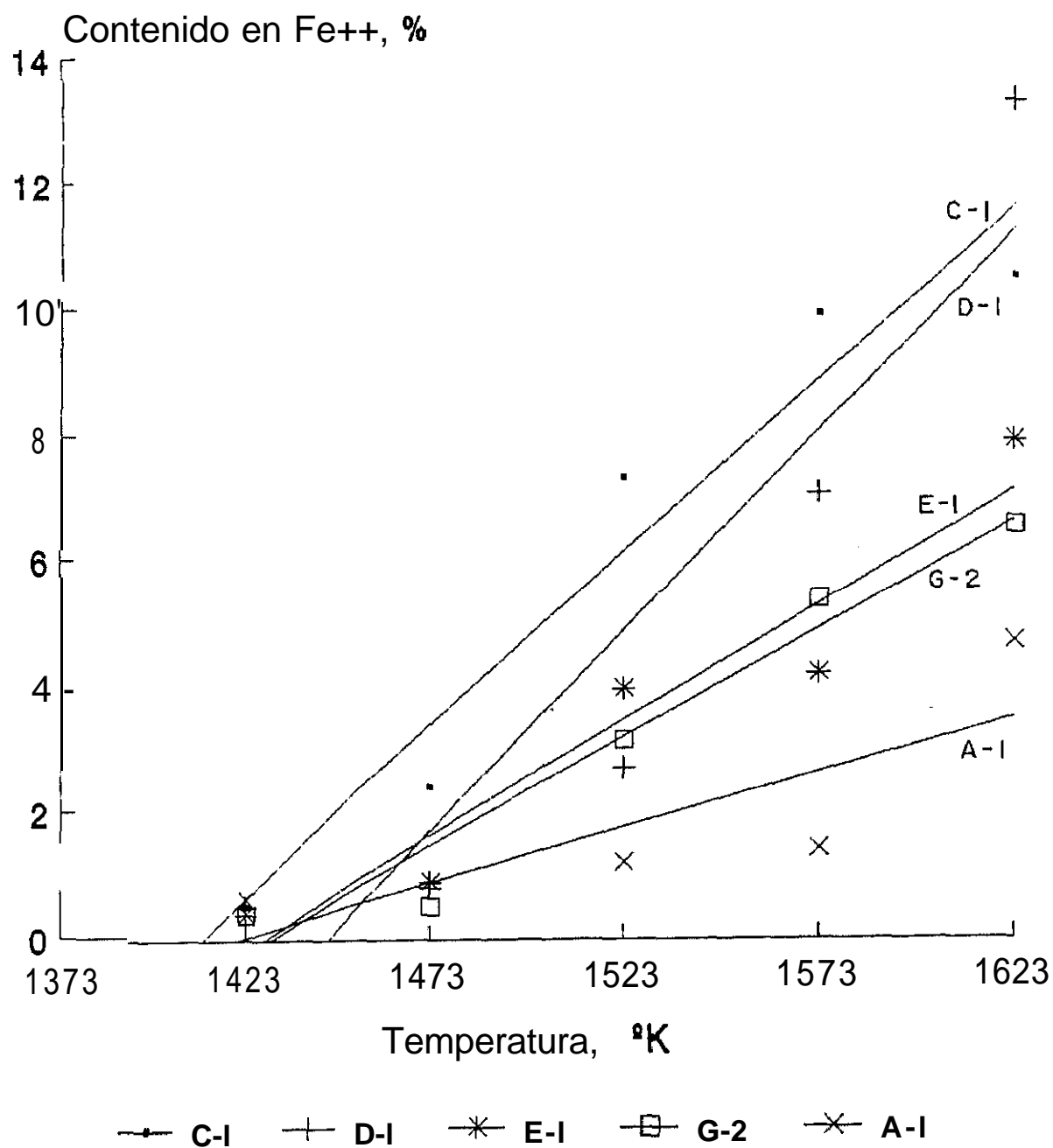


Fig. 25.- Contenido en Fe^{++} en función de la temperatura para la basicidad de 1,0

Basicidad 1,3

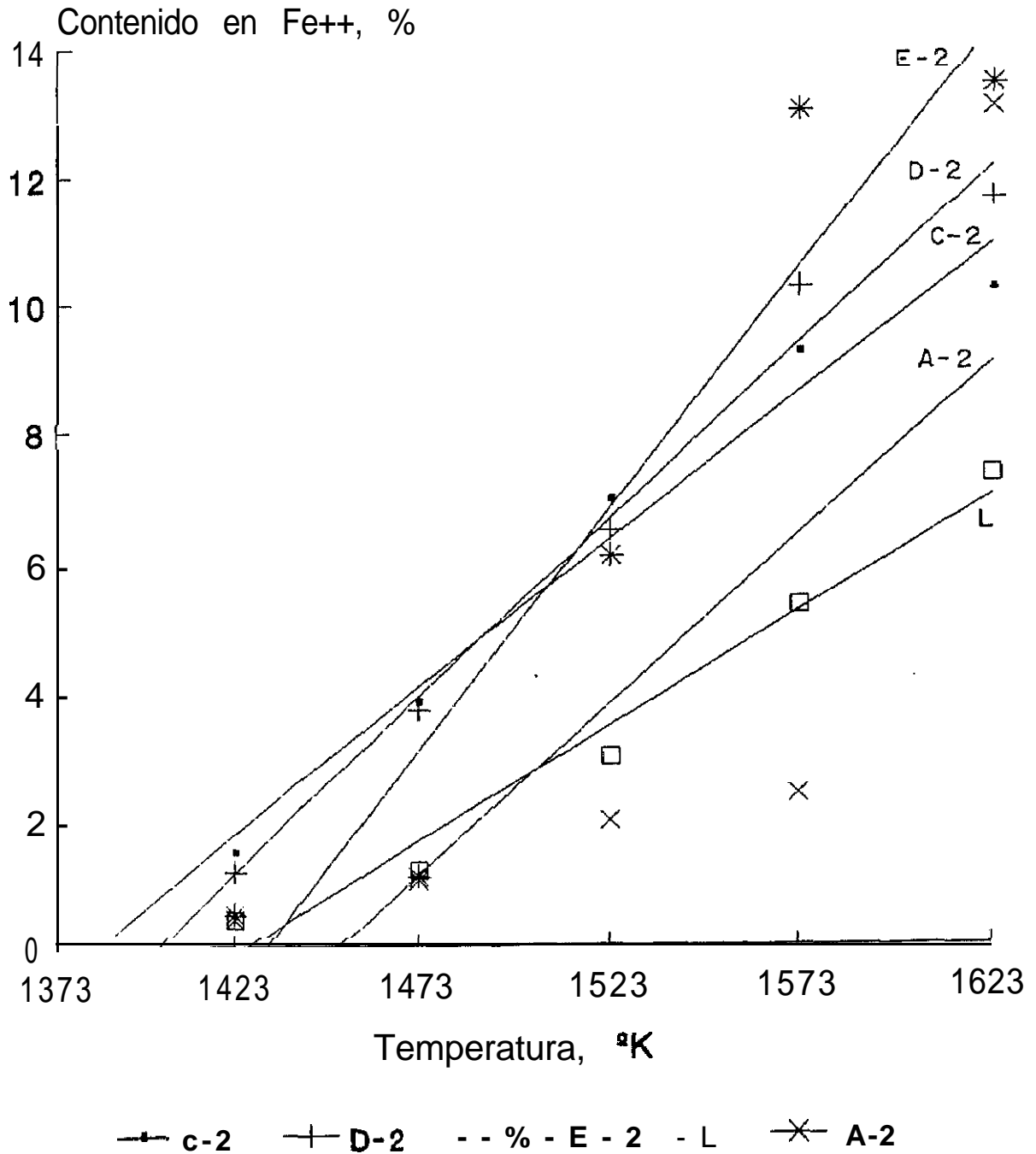


Fig. 26.- Contenido en Fe^{++} en función de la temperatura para la basicidad de 1,3

Basicidad 1,6

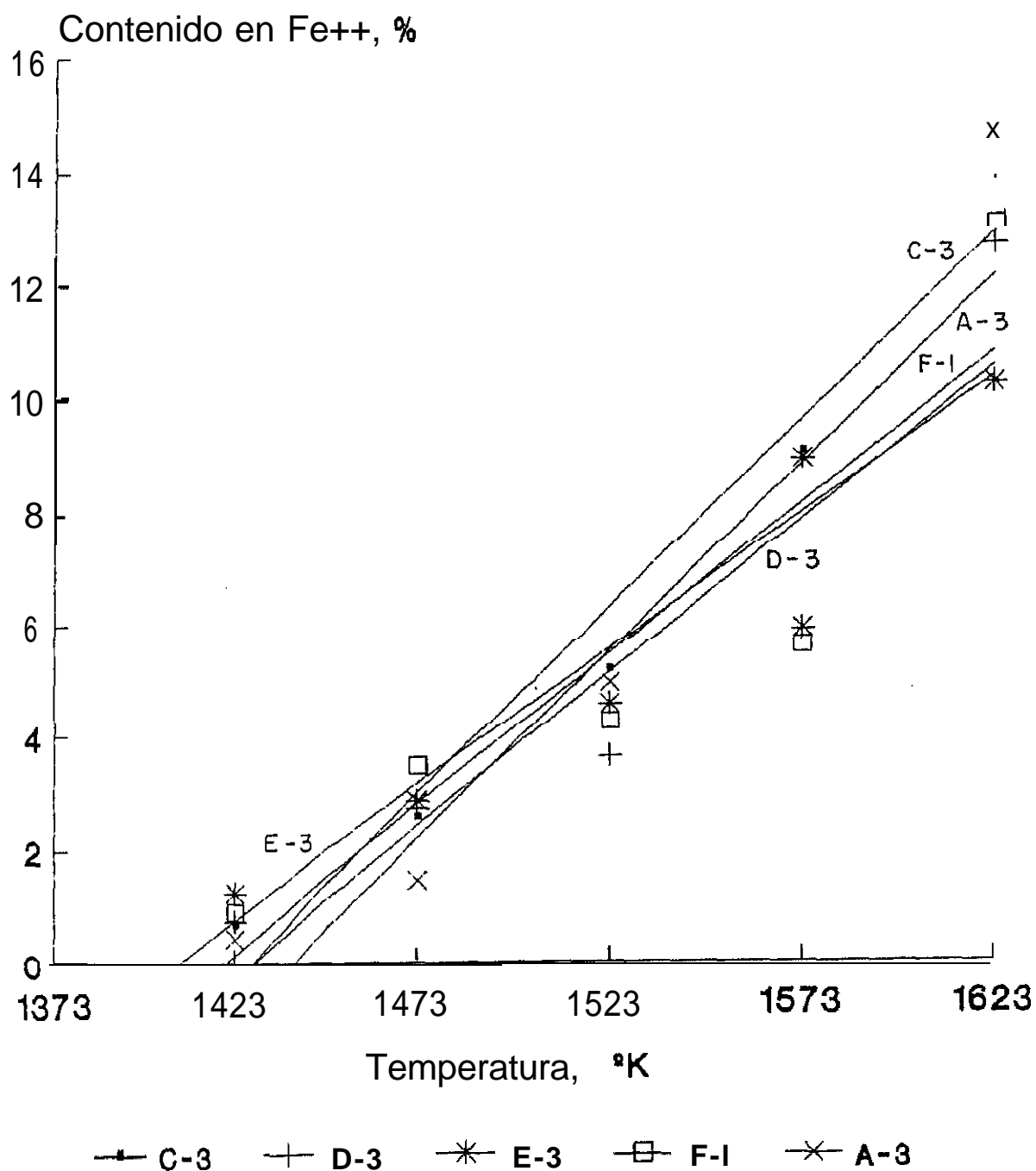


Fig. 27.- Contenido en Fe^{++} en función de la temperatura para la basicidad de 1,6

Basicidad 1,9

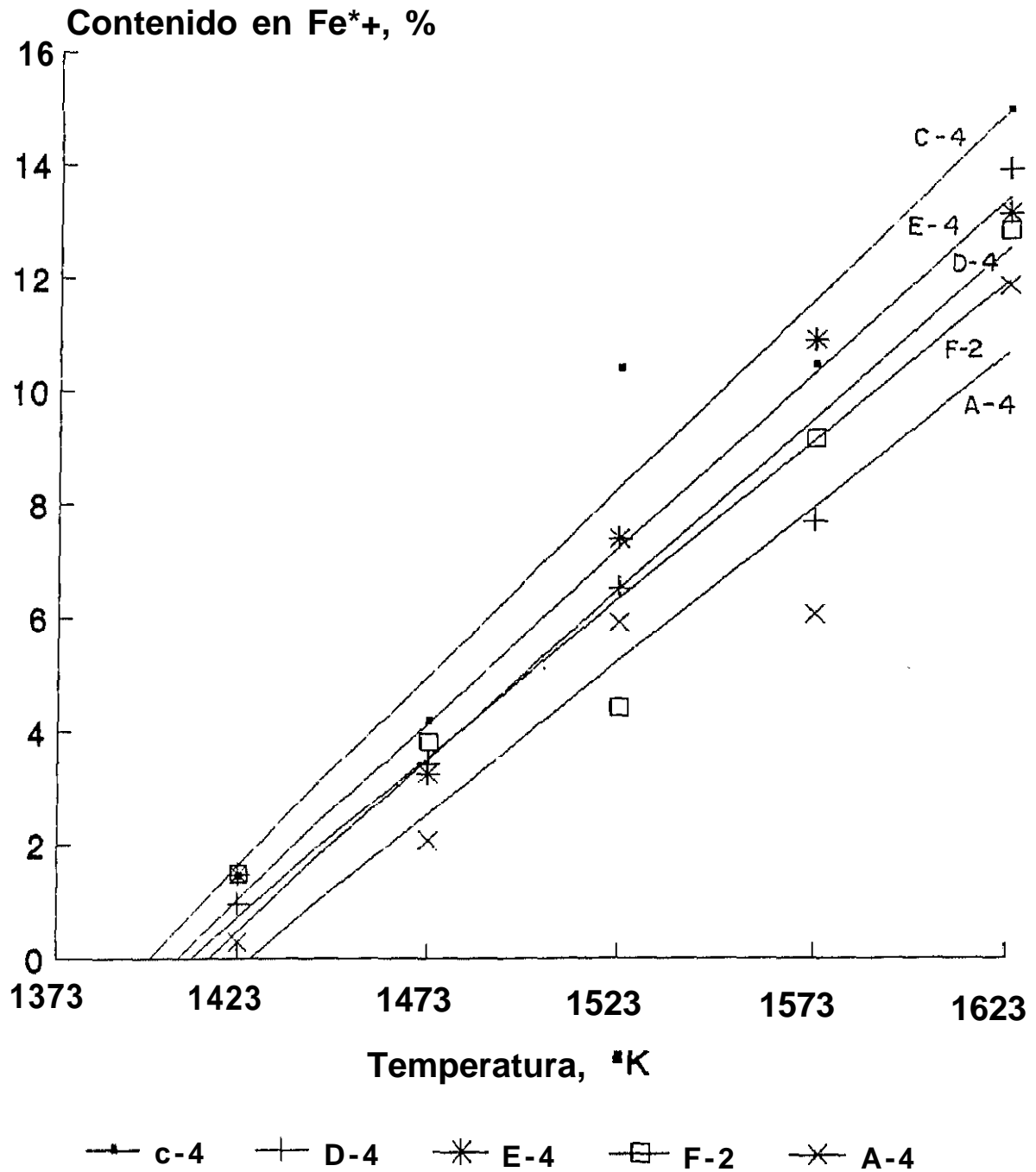


Fig. 28.- Contenido en Fe^{*+} en función de la temperatura para la basicidad de 1,9

y sustituyendo en (6.2) tenemos:

$$\%MgO + \frac{\%MgO}{R} = b \cdot K_a$$

por tanto,

$$\%MgO = \frac{K_a \cdot b \cdot R}{R+1}$$

En nuestro caso, K_a tiene el valor de 2,6 (2,2% de SiO_2 + 0,4% de Al_2O_3) con lo que:

$$\%MgO = \frac{2,6 \cdot b \cdot R}{R+1}$$

expresión que nos da la cantidad de MgO total de los pelets en función de la relación R y del índice de basicidad b.

La ecuación (6.1) expresa la cantidad de ferroso en función de la temperatura, considerando que la basicidad y R son constantes para cada caso. Es lógico que el siguiente paso sea tratar de buscar una relación que ligue los coeficientes A y B con dichas variables.

Siguiendo un razonamiento análogo al realizado para obtener la ecuación 6.1, hemos encontrado que estos parametros se ajustan a las expresiones logarítmicas siguientes:

$$A = D + E \log \left(\frac{2,6 \cdot b \cdot R}{R+1} \right)$$

y

$$B = F + G \log \left(\frac{2,6 \cdot b \cdot R}{R+1} \right)$$

para cada uno de los valores de R indicados en la Tabla X. En la Tabla XI, se han recogido en dos columnas, los valores

TABLA XI.- Expresión de A y B en función de la basicidad b y de la relación $R = \text{MgO/CaO}$ con los coeficientes de correlación respectivos.

R	[Fe++] = A + BT			
	A = D + E log x (*)	r	B = F + G log x (*)	r
1,3	A = -60,15 - 29,35 log x	0,790	B = $4,24 \cdot 10^{-2} + 2,13 \cdot 10^{-2} \log x$	0,820
1,0	A = -55,70 - 33,90 log x	0,981	B = $3,81 \cdot 10^{-2} + 2,43 \cdot 10^{-2} \log x$	0,966
0,7	A = -53,77 - 36,77 log x	0,952	B = $3,79 \cdot 10^{-2} + 2,63 \cdot 10^{-2} \log x$	0,949
0,5	A = -58,80 - 31,03 log x	0,822	B = $4,10 \cdot 10^{-2} + 2,21 \cdot 10^{-2} \log x$	0,819
0,3	A = -88,60 - 42,40 log x	0,733	B = $6,20 \cdot 10^{-2} + 2,86 \cdot 10^{-2} \log x$	0,655

(*) $x = \frac{2,6 \cdot b \cdot R}{R+1}$

respectivos de A y B.

Sustituyendo los valores anteriores de A y B en la ecuación (6.1), llegamos a la siguiente expresión:

$$[Fe''] = D + FT + (E+GT) \log \left(\frac{K_a \cdot b \cdot R}{R+1} \right) \quad (6.3)$$

Expresión que relaciona, en el intervalo de temperaturas considerado, la cantidad de hierro ferroso de los pelets con la temperatura absoluta T, índice de basicidad b y la relación R entre los óxidos de magnesio y calcio, principales variables que intervienen en los procesos siderúrgicos.

Si sustituimos los valores de A y B obtenidos, en la expresión $T = -A/B$, que nos da la temperatura a la cual empieza a reducirse la hematites a magnetita, tenemos:

$$T = \frac{-D - E \log \left(\frac{2,6 \cdot b \cdot R}{R+1} \right)}{F + G \log \left(\frac{2,6 \cdot b \cdot R}{R+1} \right)}$$

de la que se deduce que la temperatura disminuirá al aumentar el valor de

$$\frac{2,6 \cdot b \cdot R}{R+1}$$

y, al contrario, la temperatura aumentará cuando disminuya su valor, de acuerdo con los resultados prácticos obtenidos, y reflejados en la Tabla IX.

Para cada relación MgO/CaO (R) se tiene, por tanto, una ecuación de este tipo (6.3), y generalizando, sin perder prácticamente precisión, podemos tomar los valores medios de D, E, F y G sin tener en cuenta la ecuación correspondiente a la

relación $R \approx 0,3$ cuyo ajuste no tiene un buen coeficiente de correlación.

En la Tabla XII, se recogen los valores medios con sus desviaciones standard, de los coeficientes D, E, F, y G.

TABLA XII.- Valores medios de los parámetros D, E, F y G.

	D	E	F	G
Valor Medio	-57,1	-32,8	$3,99 \cdot 10^{-2}$	$2,35 \cdot 10^{-2}$
Desv. standard (σ)	2,5	2,8	$0,19 \cdot 10^{-2}$	$0,195 \cdot 10^{-2}$

Llevando estos valores medios a la ecuación general (6.3), tenemos :

$$[Fe^{++}] = -57,1 + 4 \cdot 10^{-2} T + (-32,8 + 2,35 \cdot 10^{-2} T) \log \left(\frac{b \cdot R}{R+1} \right) \quad (6.4)$$

Expresión válida en el intervalo de R comprendido entre 0,5 y 1,3 y el de basicidad entre 0,4 y 1,9 con el contenido de sílice y alúmina considerados.

Si en dicha expresión, sustituimos T por su valor teórico en la disociación de la hematites en magnetita ($T=1665$ K), en la que $Fe'' \approx 0$, tendremos :

$$1665 = \frac{57,1 + 32,8 \log x}{4 \cdot 10^{-2} + 2,35 \cdot 10^{-2} \log x}$$

haciendo

$$x = \frac{K_a \cdot b \cdot R}{R+1}$$

de donde:

$$66,55 + 39,19 \log x = 57,1 + 32,8 \log x$$

$$9,45 + 6,39 \log x = 0$$

$$\log x = \frac{-9,45}{6,39} = -1,478$$

tomando antilogaritmos

$$\frac{2,6 \cdot b \cdot R}{R + 1} = 0,0332$$

de donde:

$$2,6 \cdot b \cdot R = 0,0332 (R+1)$$

Si suponemos que el contenido de MgO es igual al de CaO, tendremos que R=1, que sustituido en la expresión anterior nos da:

$$2,6 \cdot b = 0,0332 \cdot 2$$

y por tanto despejando b tendremos:

$$b = \frac{0,0332 \cdot 2}{2,6} = 0,025$$

por lo que,

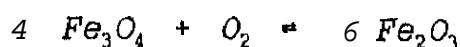
$$\frac{MgO + CaO}{SiO_2 + Al_2O_3} = 0,025$$

de donde

$$MgO + CaO = 0,066$$

que nos indica que para alcanzar la temperatura de disociación representada en los diagramas, el contenido de MgO + CaO no debe sobrepasar el 0,066 %, para este tipo de pelet.

En el proceso siderúrgico de piroconsolidación de los pelets, se produce la reacción:



Es interesante conocer, si es posible termodinámicamente en las condiciones de trabajo, cual será el efecto de la variación de la temperatura sobre el sistema.

A partir de la energía libre standard de la reacción, y aplicando la isoterma de Van't Hoff, tenemos:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln \frac{a_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^6}{p_{\text{O}_2} \cdot a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^4}$$

siendo:

$$a_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \text{actividad del } \text{Fe}_2\text{O}_3$$

$$a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = \text{actividad del } \text{Fe}_3\text{O}_4,$$

$$p_{\text{O}_2} = \text{presión parcial de oxígeno.}$$

Veamos cual será la temperatura de equilibrio en los casos siguientes:

12) Consideremos que ambos óxidos Fe_2O_3 y Fe_3O_4 son sustancias puras y por consiguiente sus actividades son iguales a la unidad:

$$a_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 1$$

por lo tanto, tendremos:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln \frac{1}{p_{\text{O}_2}}$$

$$\Delta G_T^0 = RT \ln p_{\text{O}_2}$$

y la temperatura de equilibrio sería:

$$T_1 = \frac{\Delta G_T^0}{R \ln p_{O_2}}$$

20) Supongamos que solamente la magnetita (Fe_3O_4) presente es sustancia pura, y la única que disuelve sustancias presentes (SiO_2 , etc) es la hematites (Fe_2O_3), entonces tendremos :

$$a_{Fe_3O_4} = 1$$

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln \frac{a_{Fe_2O_3}^6}{p_{O_2}}$$

$$\Delta G_T^0 = RT \ln \frac{p_{O_2}}{a_{Fe_2O_3}^6}$$

y despejando:

$$T_2 = \frac{\Delta G_T^0}{R \ln \frac{p_{O_2}}{a_{Fe_2O_3}^6}}$$

dividiendo T_1 entre T_2 tendremos, puesto que ΔG_T^0 permanece prácticamente constante:

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{\ln \frac{p_{O_2}}{a_{Fe_2O_3}^6}}{\ln p_{O_2}}$$

siendo:

$$a_{Fe_2O_3} < 1 \quad \text{Y} \quad p_{O_2} < 1$$

$$\frac{\ln \frac{p_{O_2}}{a_{Fe_2O_3}^6}}{\ln p_{O_2}} < 1; \quad \frac{T_1}{T_2} < 1; \quad \text{por lo tanto} \quad T_1 < T_2$$

En consecuencia, "la disolución de sustancias solamente

en la hematites, se refleja en el aumento de la temperatura de descomposición del óxido, o sea, la temperatura a la que empieza a transformarse la hematites a magnetita es más alta".

30) Suponiendo ahora que la hematites es sustancia pura, y que únicamente es la magnetita la que disuelve las sustancias presentes (SiO_2 , etc.), se tiene:

$$a_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 1$$

$$\Delta G; = -RT_3 \ln \frac{1}{p_{\text{O}_2} \cdot a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^4} = RT_3 \ln (p_{\text{O}_2} \cdot a_{\text{Fe}_3\text{O}_4})$$

$$T_3 = \frac{\Delta G_T^0}{R \ln (p_{\text{O}_2} \cdot a_{\text{Fe}_3\text{O}_4})}$$

Dividiendo T , entre T_3 , tendremos:

$$\frac{T_1}{T_3} = \frac{\ln (p_{\text{O}_2} \cdot a_{\text{Fe}_3\text{O}_4})}{\ln p_{\text{O}_2}}$$

y como

$$a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} < 1 \qquad p_{\text{O}_2} \cdot a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^4 < p_{\text{O}_2}$$

y al ser ambos miembros menores que la unidad, queda:

$$\frac{\ln (p_{\text{O}_2} \cdot a_{\text{Fe}_3\text{O}_4})}{\ln p_{\text{O}_2}} > 1$$

y por tanto:

$$\frac{T_1}{T_3} > 1; \qquad T_1 > T_3$$

Por consiguiente, "cuando solamente la magnetita disuelve las sustancias presentes como aditivos o

impurezas, se refleja en una disminución de la temperatura a la cual la hematites empieza a disociarse”.

4Q En el caso de que ambos óxidos de hierro, magnetita y hematites, formen soluciones con los aditivos e impurezas, tendremos:

$$\Delta G_T^0 = -RT_4 \ln \frac{\bar{a}_{Fe_2O_3}^6}{p_{O_2} \cdot \bar{a}_{Fe_3O_4}^4} = RT_4 \ln \frac{p_{O_2} \cdot \bar{a}_{Fe_3O_4}^4}{\bar{a}_{Fe_2O_3}^6}$$

$$T_4 = \frac{\Delta G_T^0}{R \ln \frac{p_{O_2} \cdot \bar{a}_{Fe_3O_4}^4}{\bar{a}_{Fe_2O_3}^6}}$$

y al dividir T_1 entre T_4 , quedará:

$$\frac{T_1}{T_4} = \frac{\ln \frac{p_{O_2} \cdot \bar{a}_{Fe_3O_4}^4}{\bar{a}_{Fe_2O_3}^6}}{\ln p_{O_2}} \quad (6.5)$$

por lo tanto:

a) Si

$$\frac{\bar{a}_{Fe_3O_4}^4}{\bar{a}_{Fe_2O_3}^6} > 1; \quad \frac{T_1}{T_4} < 1; \quad T_1 < T_4$$

“La temperatura de inicio de reducción del Fe_2O_3 a Fe_3O_4 aumentara”,

b) Si

$$\frac{\bar{a}_{Fe_3O_4}^4}{\bar{a}_{Fe_2O_3}^6} = 1; \quad \frac{T_1}{T_4} = 1; \quad T_1 = T_4$$

“La temperatura de inicio de reducción, sera la misma

que la del sistema con óxidos puros".

c) Si

$$\frac{a_{Fe_3O_4}^4}{a_{Fe_2O_3}^6} < 1; \quad \frac{T_1}{T_4} > 1; \quad T_1 > T_4$$

"La temperatura del inicio de la reducción del Fe_2O_3 a Fe_3O_4 , disminuirá".

Vamos a aplicar ahora a nuestro estudio, los razonamientos anteriores. Según el diagrama de Ellingham, Fig. 29, para las condiciones utilizadas en este trabajo de presión *parcial* de oxígeno igual a 0,2 atm, corresponde una temperatura de inicio de la reducción de la hematites a magnetita (temperatura de equilibrio), de aproximadamente 1665 K: en tanto que la temperatura encontrada para esta misma situación según la ecuación (6.1), es de 1431 K; valor medio obtenido de todos los pelets estudiados, Tabla X.

Por consiguiente, nos encontramos con una temperatura inferior en unos 234 grados, que según hemos visto anteriormente, podrá explicarse, o bien porque solo sea la magnetita el óxido que forme solución con los aditivos e impurezas presentes, o mejor, porque exista una relación de la forma

$$\frac{a_{Fe_3O_4}^4}{a_{Fe_2O_3}^6} < 1$$

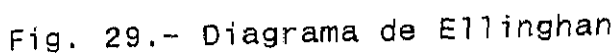
de la que puede obtenerse la siguiente relación entre las actividades

$$a_{Fe_3O_4} \approx 0,936 \ a_{Fe_2O_3}^{1,5}$$

por sustitución de T_1 ; T_4 y presión parcial de oxígeno por los

valores indicados, en la ecuación (6.5).

Lo que explica que la magnetita y la hematites coexistentes en la disociación térmica no son fases puras, contienen otros elementos, presumiblemente CaO , MgO y SiO_2 , lo que confirmaremos posteriormnte con los oportunos estudios microestructurales,



6-2.- Termodiagramas,

El proceso de disociación térmica, de transformación de hematites en magnetita, es un proceso de cambio estructural que lleva aneja una pérdida de peso.

El análisis térmico, como ya se dijo en el capítulo anterior, es una técnica que *va a permitir* el estudio sistemático de estos materiales bajo tratamiento *térmico*; su cambio estructural mediante el *análisis térmico* diferencial (ATD) y sus cambios en el peso mediante el análisis termogravimétrico (ATG). Estos cambios se van a registrar simultáneamente con la temperatura a la que tienen lugar.

Con esta técnica vamos a obtener un mejor conocimiento del fenómeno de disociación térmica.

En primer lugar, se efectuaron los análisis térmicos sobre el mineral y los aditivos separadamente y a continuación se realizaron sobre mezclas formadas por el mineral y un aditivo determinado.

De esta forma se obtienen una serie de resultados sobre el comportamiento de los aditivos, del mineral y de las mezclas formadas con ellos con respecto a la temperatura. *Conocer* el comportamiento de los aditivos y del mineral, nos proporciona la base para poder explicar las reacciones que se producen en la mezcla formada por el mineral y los aditivos como consecuencia de la adición de estos últimos.

Los ensayos realizados en la termobalanza han sido, por un

lado, los efectuados sobre las sustancias individuales, y así, se han ensayado, la caliza, la dolomía, la magnesita y el mineral ; y por otro lado, se ha realizado otra serie de ensayos mezclando el mineral, con cada uno de los aditivos empleados en este trabajo, formando las mezclas siguientes: mineral con 5 % de magnesita, mineral y 5 % de dolomía, mineral con el 5 % de sílice y mineral con el 8 % de caliza. Efectuando los ensayos sobre una cantidad de 370 mg, utilizando una mezcla molida a una granulometría inferior a 43 micras.

El contenido de caliza se elevó al 8 %, para que el contenido en CaO final fuese análogo en peso, al contenido en MgO del pelet formado con magnesita, y de esta forma disponer de un criterio adicional de comparación entre los resultados que se obtuvieran.

En el diagrama termogravimétrico de la magnesita, designando como tal la magnesita calcinada utilizada para este trabajo, (véase la línea continua de la Figura 30 correspondiente al ATG), nos encontramos con una pérdida de peso acusada que comienza aproximadamente a 373 K, y finaliza hacia los 823 K. Esta pérdida de peso, que supone el 4,2 %, se debe posiblemente a la deshidratación y descarbonatación. A partir de esa temperatura, la magnesita permanece estable en todo el resto del ensayo. Por otro lado, en la línea ATD de esta muestra (trazos discontinuos), aparecen ligeros picos endotérmicos en el intervalo anteriormente considerado.

La caliza, Figura 31, comienza a perder peso a la temperatura de 723 K, y continua perdiéndolo hasta 1263 K, manteniéndose constante a partir de ella hasta la temperatura final del ensayo, con unas pérdidas totales del 41 %. La curva

Fig. 30.- Termodiagrama de la magnesita.

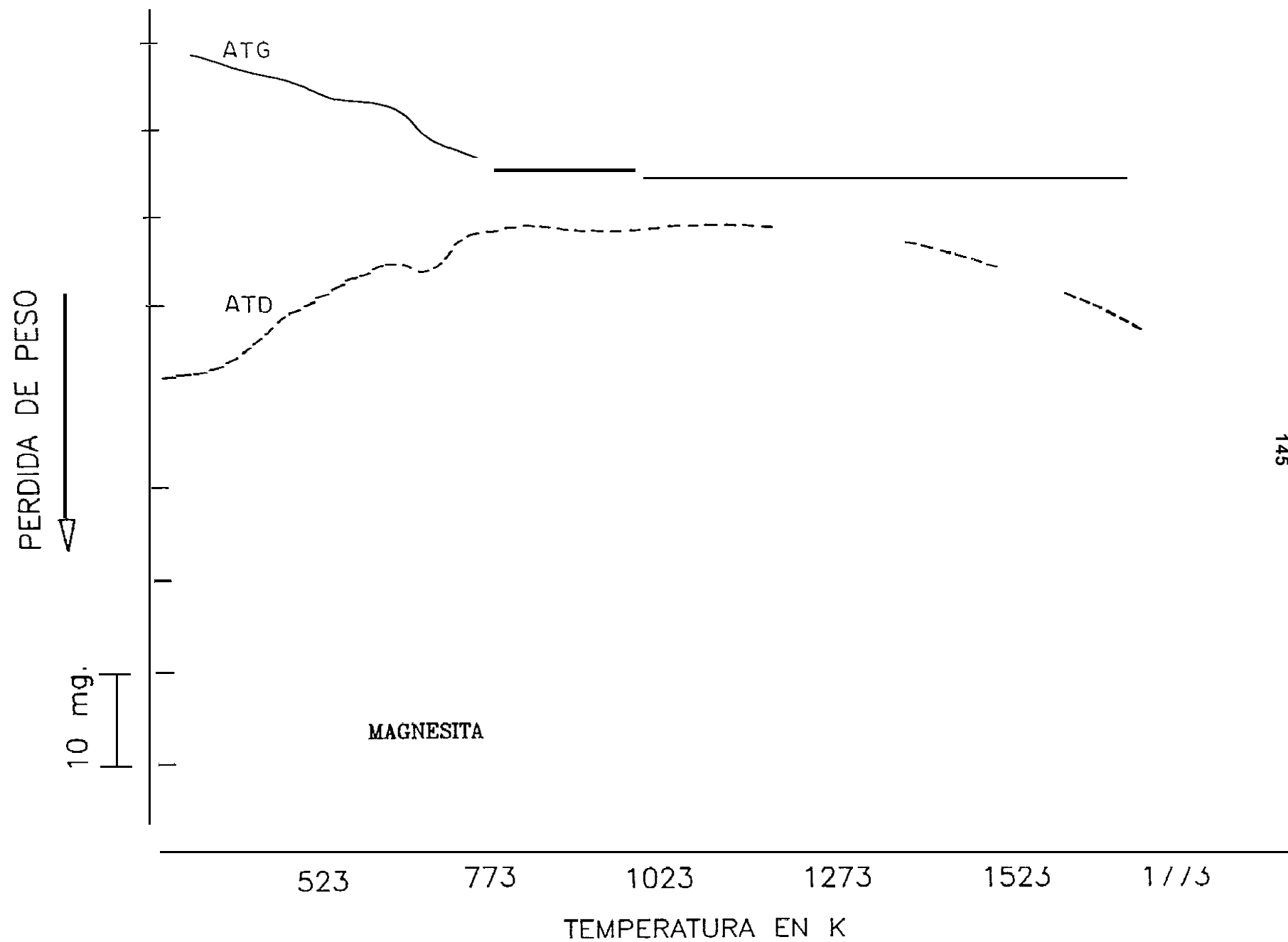
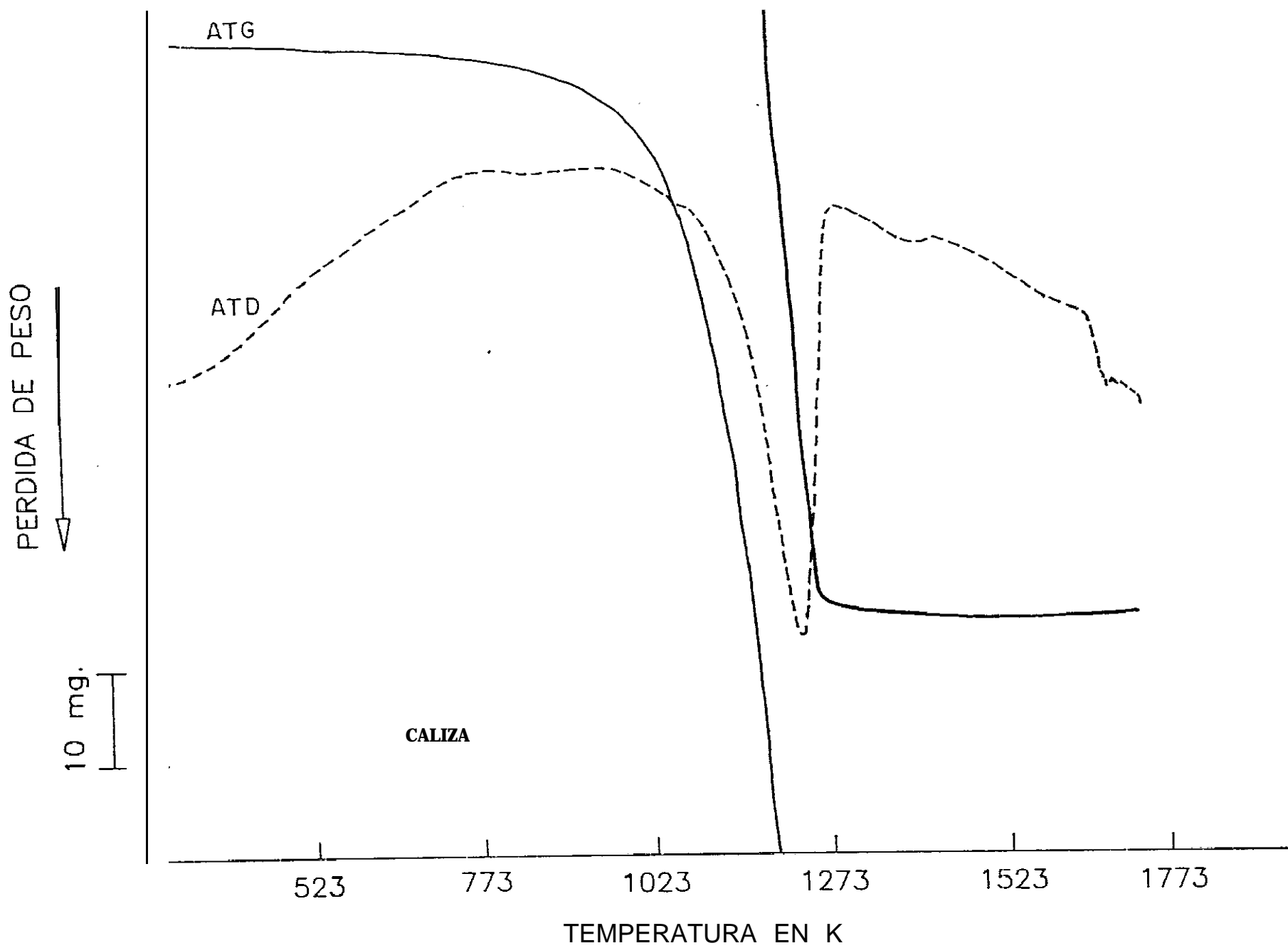


Fig. 31.- Termodiagrama de la caliza.



ATD presenta un pico endotérmico muy bien definido, coincidiendo el mínimo con la temperatura de 1233 K, el resto de la curva, hasta la temperatura de 1733 K, no presenta variación alguna.

La dolomía es una mezcla de carbonatos (carbonato de magnesio y de calcio), que se comportan de forma diferenciada (véase la Figura 32). La muestra comienza a perder peso a la temperatura de 723 K; continúa perdiendo hasta la temperatura de 1248 K, manteniéndose constante hasta la finalización del ensayo; la pérdida *total es el 45,7 %* del peso de la muestra.

En la curva correspondiente al ATD se encuentran claramente diferenciados dos picos endotérmicos, con mínimos a 1073 y 1223 K, que corresponden al carbonato de magnesio y al carbonato de calcio respectivamente, a partir de esa temperatura y hasta la finalización del ensayo, la muestra no sufre alteración apreciable.

En la curva correspondiente al análisis termogravimétrico del mineral sin aditivos, Figura 33, se observa que la muestra comienza a aumentar de peso a la temperatura de 573 K y continúa haciéndolo hasta alcanzar la temperatura de 1253 K. Este tramo, de pendiente suave y sin brusquedades, solo se ve alterado ligeramente por las reacciones de descomposición de las pequeñas cantidades de los carbonatos presentes. A partir de esta temperatura la hematites permanece estable, y debería permanecer así hasta la temperatura de 1665 K en la que la hematites pura se disocia térmicamente en magnetita con desprendimiento de oxígeno para una presión parcial correspondiente a la del aire (22), Pero el material ensayado no es una sustancia pura y a la temperatura de 1423 K, (242 grados por debajo de la temperatura de disociación), aparece una reacción endotérmica acompañada de

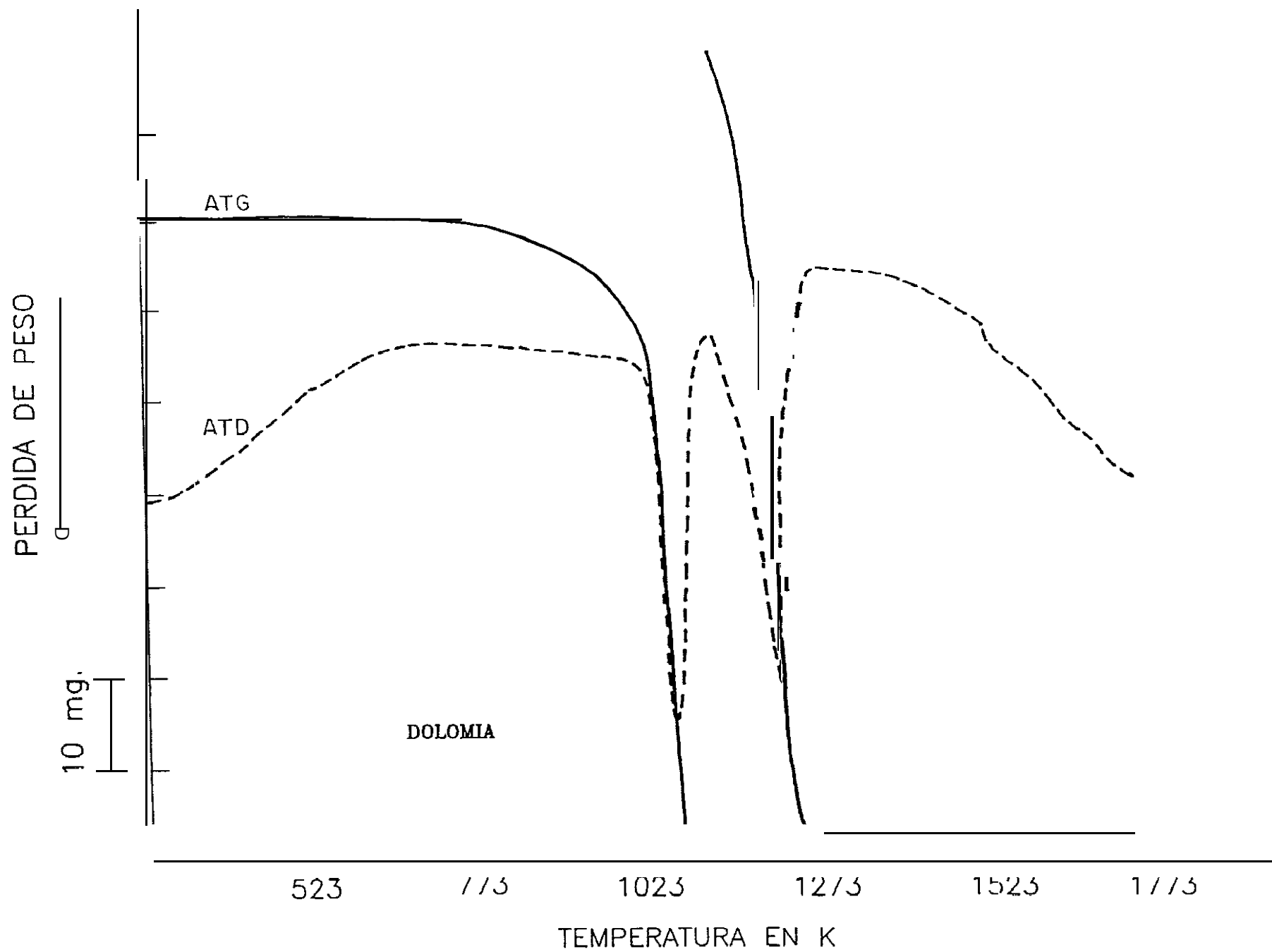


Fig. 32. - Termodiagrama de la dolomía.

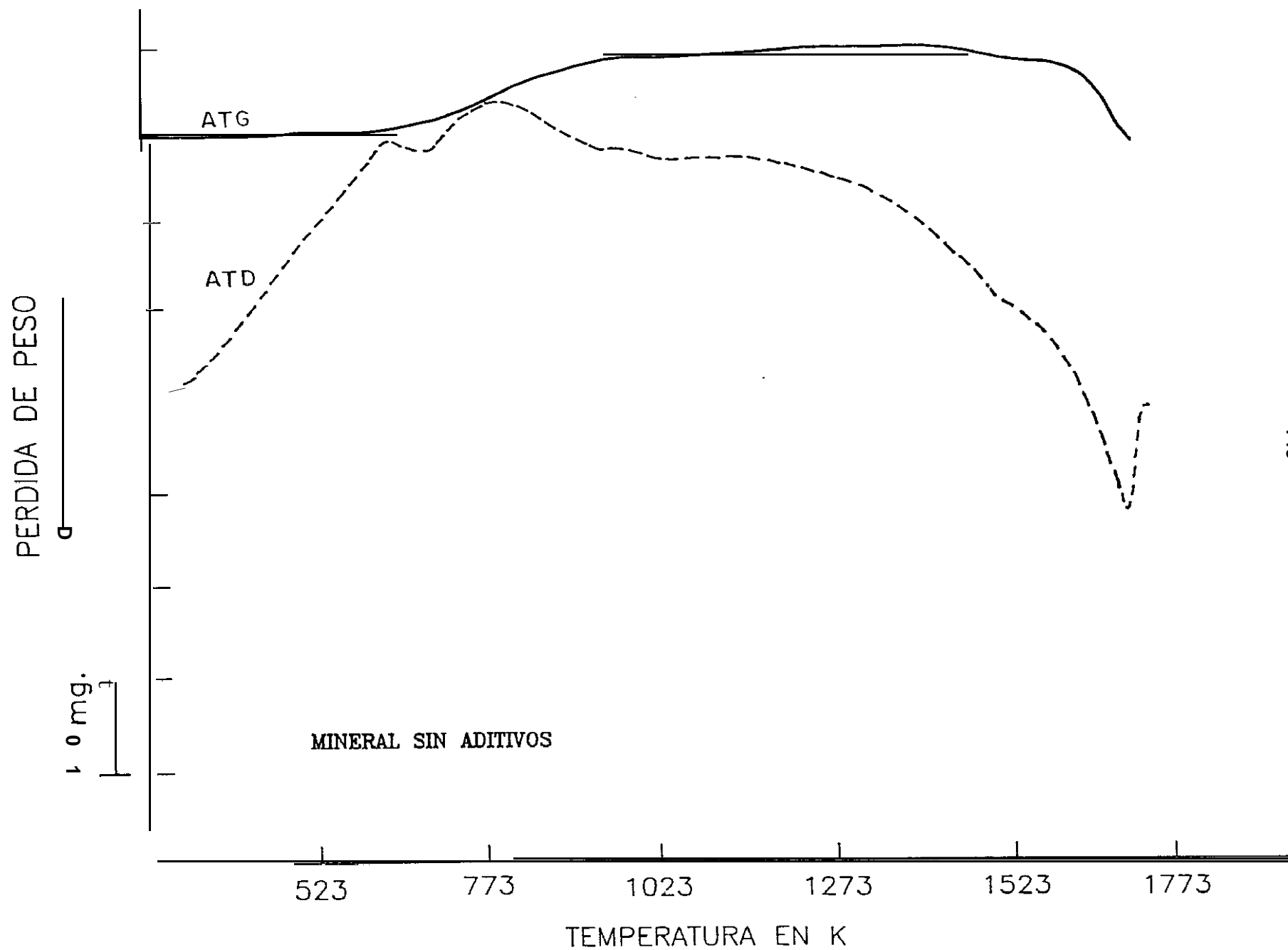


Fig. 33. -- Termodiagrama del mineral sin aditivos.

una perdida de peso que nos indica que la disociación térmica ha comenzado.

Cuando la temperatura alcanza el valor de 1523 K se ha disociado el 15 % de la hematites presente, apareciendo un período de aproximadamente 50 grados en el que el peso permanece prácticamente constante, que significa que la reacción de disociación se detiene (o disminuye su velocidad). Pasado este período, aproximadamente a la temperatura de 1573 K, comienza nuevamente a manifestarse la pérdida de peso, con una pendiente mas acusada que en el período anterior, hasta llegar a 1698 K, (33 grados por encima de la temperatura teórica de descomposición), punto en el cual la disociación térmica se ha completado y podemos considerar al mineral formado nuevamente por magnetita.

Tanto la ganancia *como* la pérdida de peso de la muestra, corresponden exactamente con la ganancia o perdida de oxígeno según la reacción de oxidación-reducción magnetita-hematites, y que para el mineral ensayado se sitúa *en el* 3,2 % en peso.

Según algunos autores ^{(118),(123)}, la velocidad de oxidación de la magnetita está controlada por la velocidad de la reacción química entre el oxígeno y la magnetita desde las primeras etapas del proceso hasta la temperatura de 1173 K, en donde se consigue un 50 % de oxidación, y a partir de aquí, y hasta completarla, es la velocidad de difusión del gas a través de los productos de reacción la que controla el proceso.

De nuestros ensayos se deduce que cuando se alcanza la temperatura de 1173 K, la magnetita ha sufrido una oxidación que alcanza un porcentaje del 95 % (véanse las gráficas

termogravimétricas), valor muy superior al indicado para la misma temperatura. El 50 % de oxidación se alcanza, según nuestros ensayos, hacia los 823 K, temperatura muy inferior a la dada.

A esta misma temperatura existe un punto de inflexión en el tramo de gráfica correspondiente a la oxidación de la magnetita, El primer tramo, desde el inicio hasta este punto, la pendiente es mas acusada que para el segundo tramo, que va, desde este punto hasta una temperatura próxima a los 1273 K.

La explicación de este mecanismo ya fue dada ⁽¹¹⁸⁾, pero con diferencias con respecto a la temperaturas obtenidas en nuestros ensayos.

En relación con la pérdida de peso del mineral, hemos visto en las gráficas de ATG, que éste se desarrolla en dos etapas; la primera, tiene lugar a baja temperatura y en ella se disocia aproximadamente un 15 % del óxido férrico presente y la segunda, que se verifica a temperaturas más elevadas y en la cual se disocia el resto de la hematites.

La disociación, o mejor dicho, la aparición de hierro en forma ferrosa, que no puede atribuirse a una mala oxidación ⁽¹²⁴⁾, con la consiguiente disminución de peso, puede efectuarse mediante dos procesos de naturaleza distinta, uno de ellos parece ser de naturaleza química, aparecerá el ferroso como consecuencia de la formación de determinados compuestos, y el otro sera el proceso de disociación térmica propiamente dicho. Lo cual no quiere decir tal vez que estos procesos deban ocurrir en un estrecho intervalo de temperaturas solamente, sino que cada uno de ellos cuenta con una temperatura en la que se manifiesta con mayor intensidad.

Observando la curva ATD, se aprecia un punto de inflexión que coincide con la temperatura que marca el final del primer tramo y el comienzo del segundo, indicándonos que tiene lugar un proceso distinto.

La gráfica correspondiente al mineral con el 5 % de sílice, Figura 34, es análoga a la obtenida con el mineral puro. Las temperaturas de comienzo de oxidación de la magnetita y de finalización del proceso, son las mismas que para el mineral sin aditivos, y el tramo correspondiente a la disociación térmica coincide, casi exactamente, con el obtenido para el mineral puro. La única diferencia se encuentra en la curva correspondiente al ATD, en la que a la temperatura de 1673 K aparece un pico exotérmico, que podría deberse a la formación de fayalita entre el cuarzo y la magnetita formada.

Es conocido que la sílice no reacciona con la hematites. De los resultados de estos ensayos, podemos afirmar que el incremento en el contenido de esta, desde 2,2 hasta 7,2%, no afecta ni al proceso de oxidación, ni al proceso de disociación de la hematites, al menos en ausencia de otros aditivos.

En la gráfica que representa el análisis térmico del mineral con el 5 % de CaO , Figura 35, nos encontramos en la curva correspondiente al ATG, (línea continua), algunas diferencias con respecto a lo observado hasta ahora. La temperatura de comienzo de oxidación de la magnetita se puede determinar con facilidad, y se encuentra localizada en el mismo punto que para los casos anteriores. Sin embargo, no se puede decir lo mismo con respecto a la de finalización del proceso, ya que este se encuentra enmascarado por la pérdida de peso producida por la descomposición del carbonato de calcio añadido que ocurre en el

Fig. 34.- Termodiagrama del mineral con 5% de sílice.

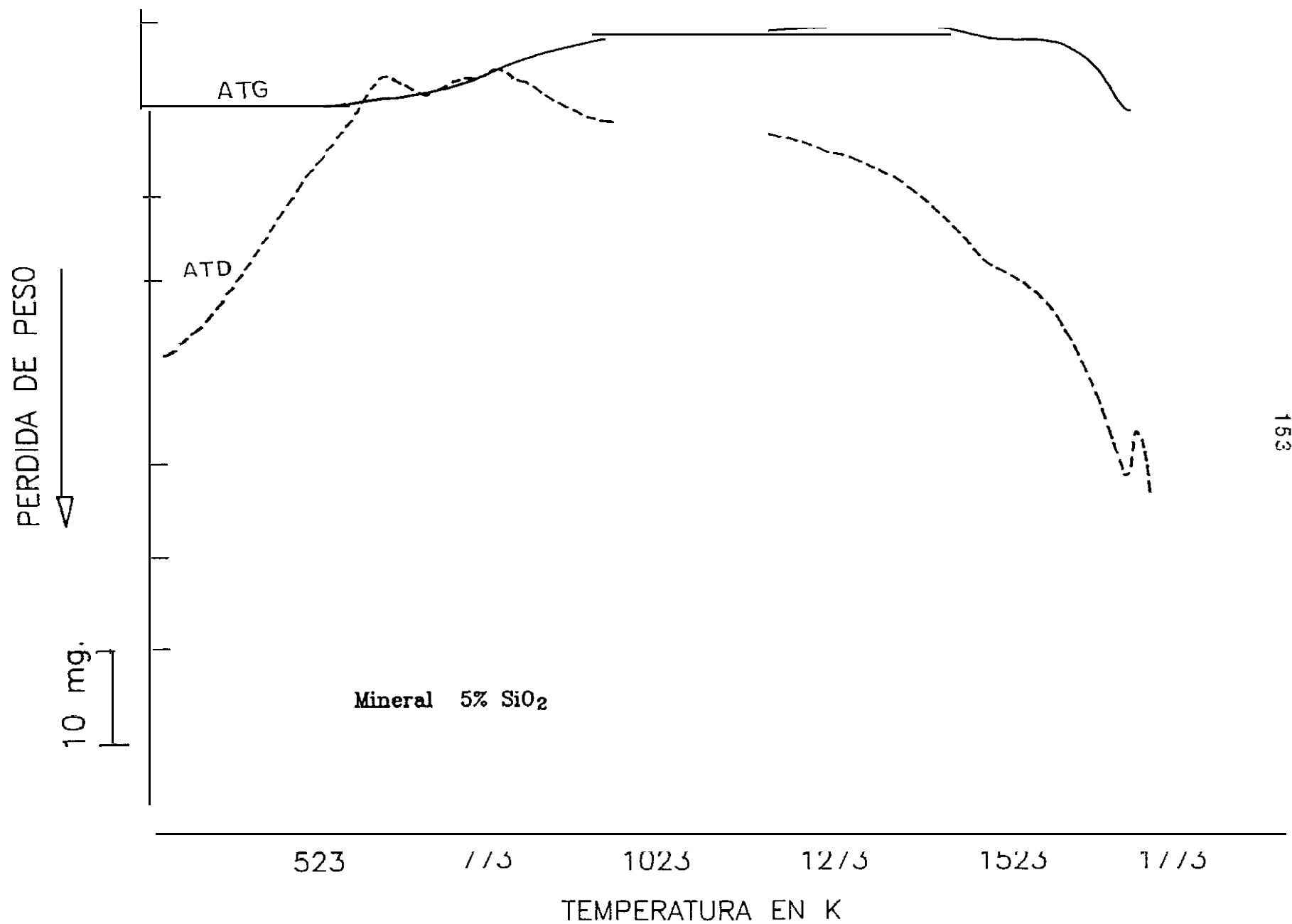
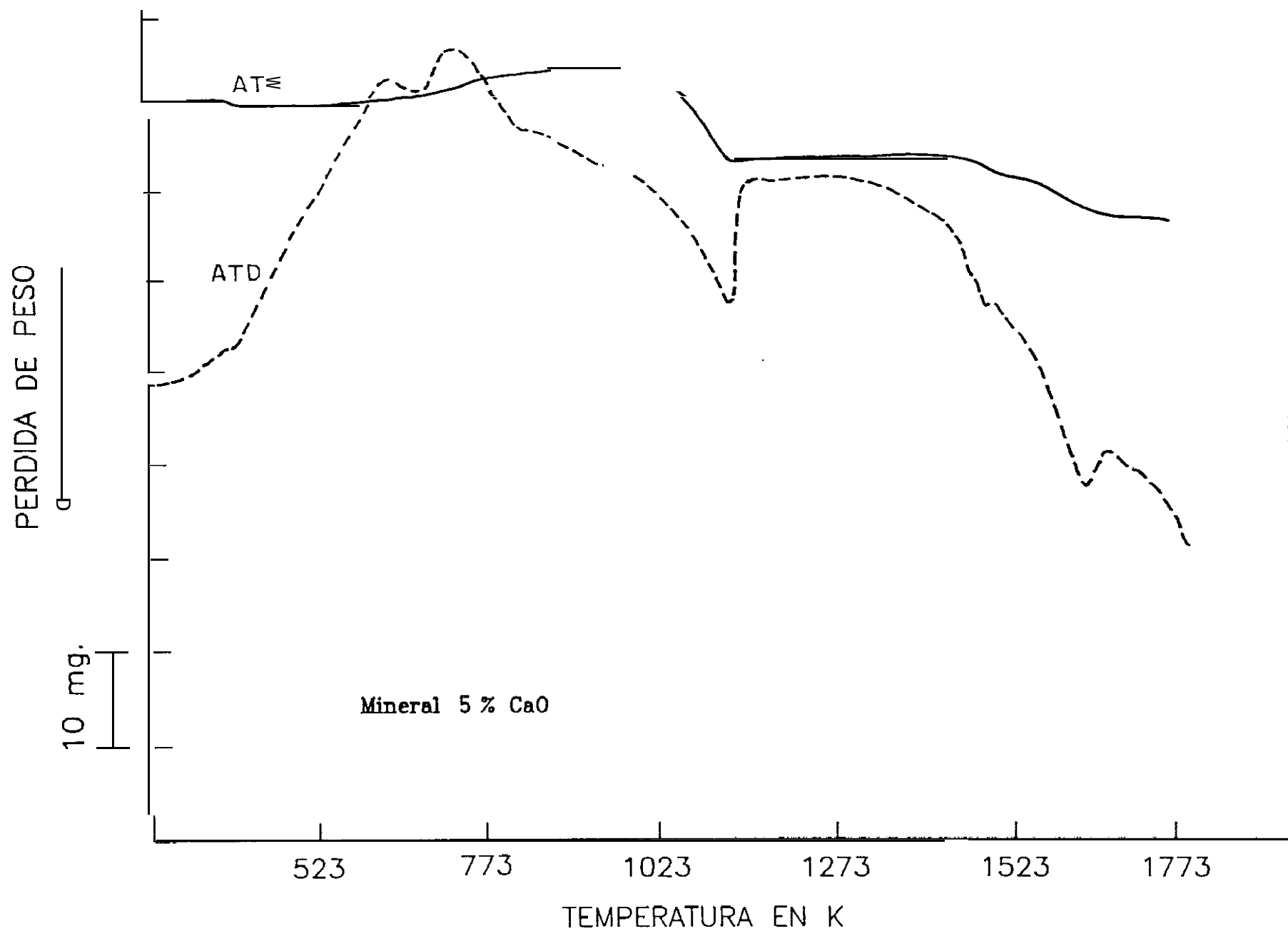


Fig. 35.- Termodiagrama del mineral con 5% de CaO.



mismo intervalo de temperaturas que la oxidación.

Si la temperatura continúa en aumento, aparece una zona estable en la que no se registra ni ganancia *ni* pérdida de peso, hasta alcanzar una temperatura próxima a 1433 K, en la que comienza un proceso que conlleva una pérdida de peso; esta se realiza en dos etapas bien definidas, como en el caso del mineral sin aditivos, pero con la diferencia de que la primera es ligeramente mas acusada.

La temperatura correspondiente al punto de inflexión que marca la diferencia entre estas dos etapas se sitúa aproximadamente a 1523 K.

La pérdida de peso correspondiente a la primera etapa es del orden del 30 % de la pérdida total, lo cual significa el doble que para el caso del mineral sin aditivos.

En cuanto al segundo tramo, la pendiente es menos acusada que para el caso del mineral sin aditivos y se asemeja mas a una recta,

La curva correspondiente al análisis térmico diferencial no presenta características muy distintas que la del mineral sin aditivos, excepto en lo que concierne al pico endotérmico relativo al contenido en caliza. A partir de la temperatura de 1433 K se presentan dos pequeños picos endotérmicos que están relacionados con los dos procesos que tienen lugar en este tramo.

Algunos investigadores afirman ⁽¹²⁵⁾, que el óxido cálcico tiene un efecto catalítico sobre el proceso de oxidación.

Con respecto a esta observación, si en realidad existe un efecto catalítico proporcionado por el óxido de calcio, deberíamos haber encontrado diferencias entre la curva correspondiente al mineral sin aditivos y la que tiene un 5 % de CaO , en el tramo correspondiente a la oxidación. Desde 573 hasta 1273 K, sin embargo, si se elimina la influencia de la pérdida de peso debida al carbonato en la gráfica correspondiente al mineral con 5 % de CaO , los perfiles de oxidación son similares.

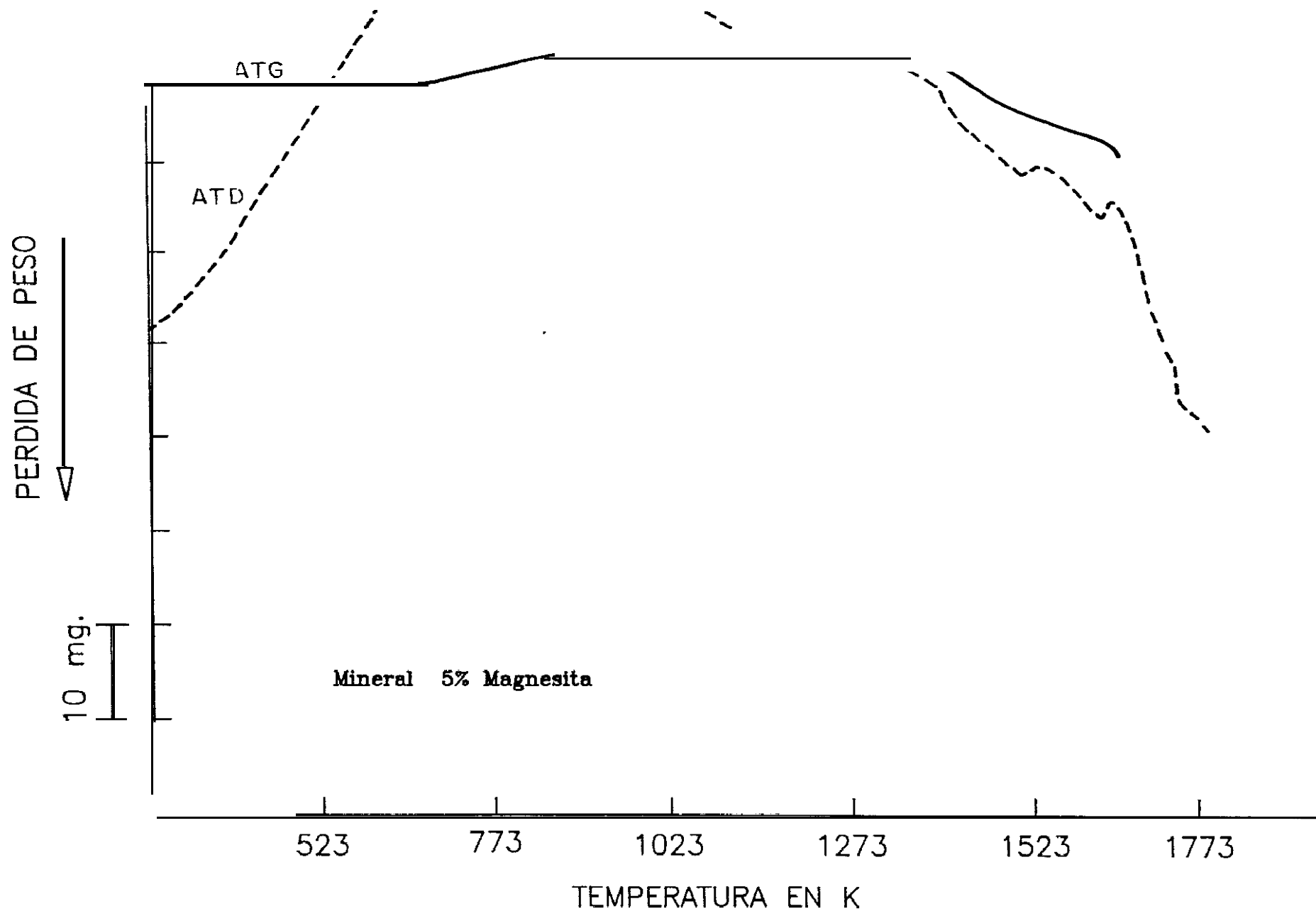
En el caso del mineral con el 5 % de MgO , Figura 36, no se puede determinar con precisión el momento del comienzo de la oxidación, ni cuando este finaliza, ya que al igual que para el caso anterior, la magnesita añadida presenta a estas temperaturas una serie de reacciones con pérdida de peso que no son uniformes a lo largo de la temperatura, (véase la curva ATG de la Figura 30). Cuando la muestra ha alcanzado la temperatura de 1023 K se estabiliza el peso, y permanece constante hasta 1393 K, en la que comienza a manifestarse el proceso de disociación térmica, finalizando esta hacia los 1633 K.

Observando la pérdida de peso (en comparación con las gráficas anteriores), podemos ver que en este caso no aparecen dos tramos diferenciados, por lo que podría semejar a una recta de pendiente decreciente, con origen en 1393 K y termino en 1633, de modo que, de una forma gradual y continua, la hematites se va transformando en magnetita.

En el caso del mineral con MgO , la temperatura de comienzo de la pérdida de peso es ligeramente inferior a los otros casos considerados.

Cuando el MgO se encuentra presente en cantidades

Fig. 36.- Termodiagrama del mineral con 5% de MgO.



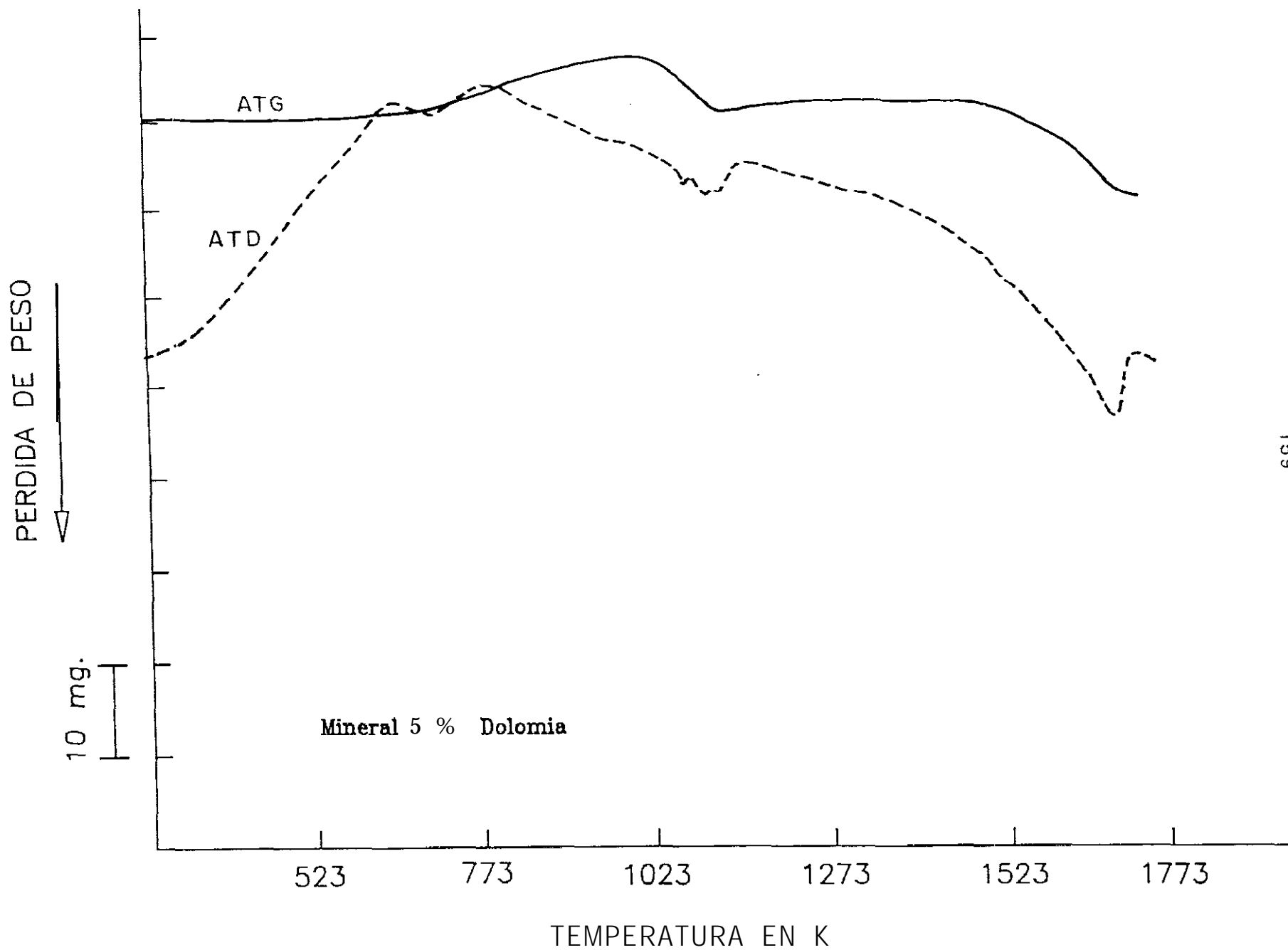
apreciables, se puede afirmar que la temperatura de disociación se ve rebajada sensiblemente, y que se produce más rápidamente a medida que crece la temperatura, por tanto su influencia se deja notar con respecto al CaO , de acuerdo con los datos recogidos de la Tabla IX. Los pelets que tienen alta relación MgO/CaO comienzan a presentar niveles apreciables de Fe^{++} a temperaturas relativamente bajas.

Como puede verse en el tramo correspondiente a la pérdida de peso, la curva presenta una pendiente ligeramente mayor al principio y un poco menos acusada desde la mitad hacia el final, en este segundo tramo se asemeja, en la pendiente, a la de la curva obtenida cuando al mineral se le añade caliza. De ahí que a las temperaturas más altas, la influencia del MgO y del CaO se hagan relativamente similares, como ya se había visto por los resultados de la Tabla IX.

La curva ATD correspondiente a este intervalo de temperaturas presenta un pico endotérmico hacia la parte media de la zona considerada, que nos advierte de un cambio en la estructura del pelet.

Cuando al mineral se le añade un 5 % de dolomía, Figura 37, el resultado, con respecto a la curva ATG, se puede considerar entre el mineral con CaO y el mineral con MgO , la temperatura del comienzo de la oxidación es idéntica a la de todos los casos estudiados. La ganancia de peso correspondiente al proceso de oxidación se ve perturbada, como en casos anteriores, por la pérdida de peso consecuencia de la descomposición de los carbonatos. Hacia los 1273 K, finaliza la ganancia de peso con lo que se puede suponer que el proceso de oxidación se ha completado, continúa un tramo uniforme que llega hasta 1423 K,

Fig. 37.- Termodiagrama del mineral con 5% de dolomía.



momento en el que puede considerarse que se inicia la pérdida de peso, aunque éste es poco perceptible, y solo se manifiesta más nitidamente cuando se alcanzan los 1473 K. La curva que finaliza hacia los 1660 K, podría representarse como una línea recta sin introducir demasiados errores, pero mientras que para el caso anterior vimos que era de pendiente más acentuada en el primer tramo de la zona, aquí ocurre lo contrario, el primer tramo hasta la parte media tiene menor pendiente que el segundo, que se puede representar por una recta con bastante aproximación; este comportamiento se confirma si nos fijamos en los coeficientes de correlación de las rectas de la Tabla X para el caso en el que la relación $\text{MgO}/\text{CaO} = 0,7$ y la basicidad 1.9; 1,6; y 0,7, respectivamente, que corresponden a pelets de la serie E, a los que el aditivo añadido ha sido, preferentemente, dolomía. Como se ve, cuentan con excelentes coeficientes de correlación cuando se ajustan líneas rectas.

La curva ATD correspondiente a este tramo no presenta picos exotérmicos ni endotérmicos, por lo que si existen cambios estructurales, o bien son de escasa importancia o son cambios que no llevan parejos intercambios caloríficos.

Por último, en la gráfica de la Figura 38 se recogen los extremos finales de las curvas correspondientes a los análisis termogravimétricos del mineral sin aditivos y con cada uno de los aditivos empleados, concretamente el tramo a partir de 1273 K. De esta forma puede compararse de una forma fácil el comportamiento de cada uno de los aditivos añadidos.

Y en la Figura 39 se han superpuesto los extremos de las curvas termogravimétricas para el mineral con cada uno de los aditivos añadidos.

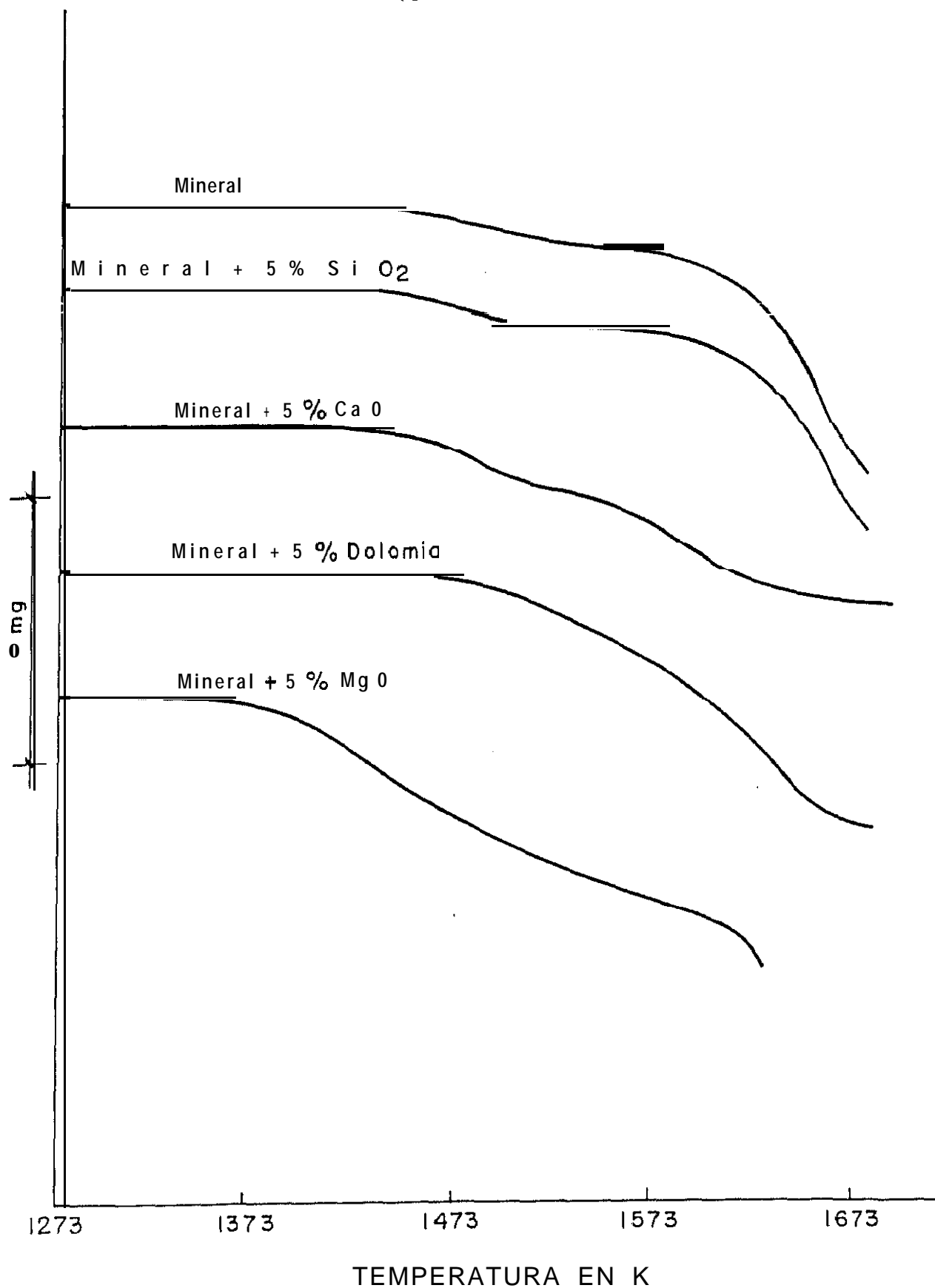


Fig. 38.- Curvas de ATG a partir de 1273 K.

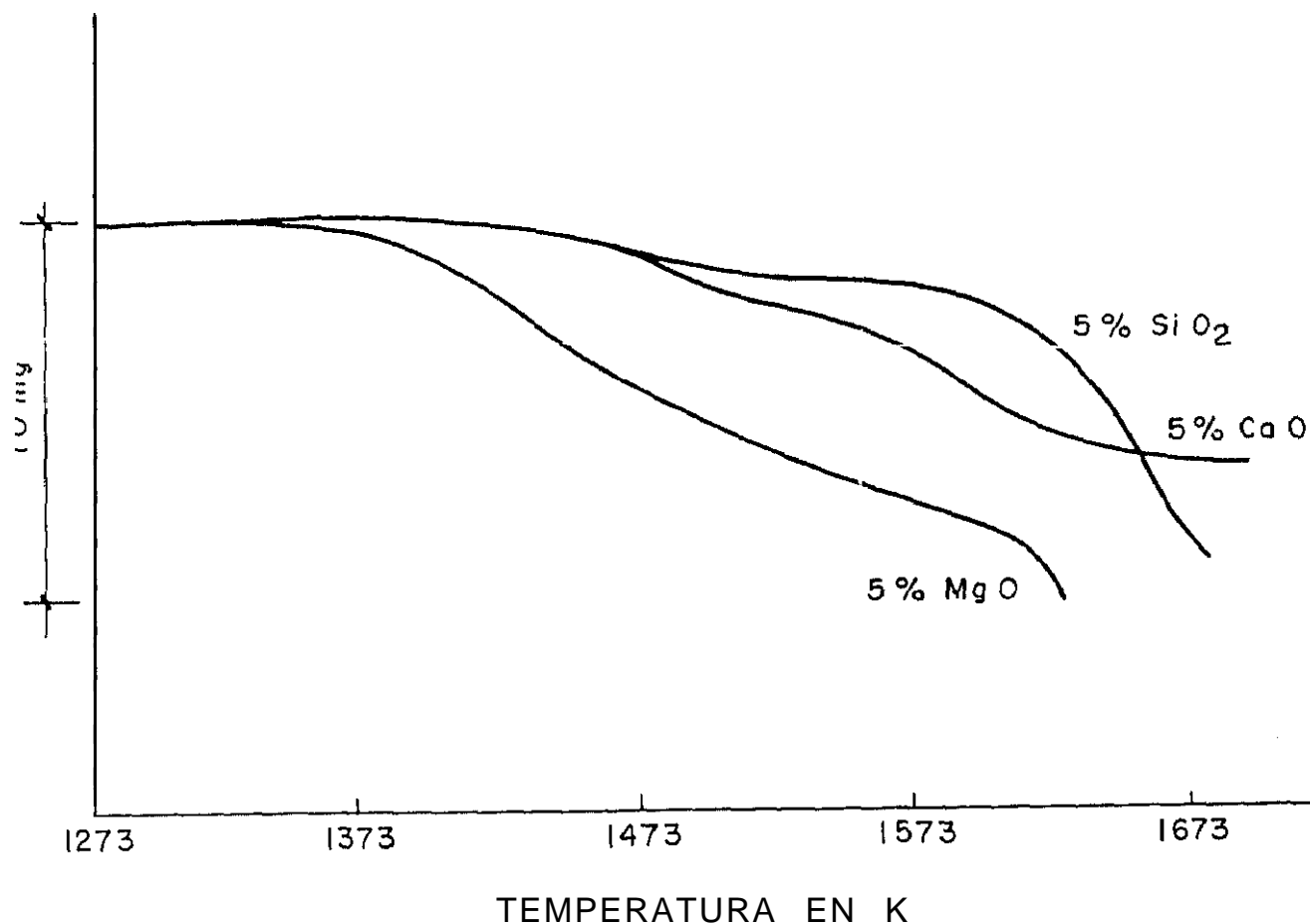


Fig. 39.- Curvas de ATG a partir de 1273 K del mineral con los aditivos indicados.

Se aprecia como el efecto del MgO es el más acusado y se manifiesta a temperaturas más bajas que para cualquier otro aditivo. En torno a los 1323 K ya comienza a manifestarse la pérdida de peso.

En el mineral con dolomía cabría esperar un comportamiento intermedio entre el mineral con 5% de CaO y 5% de MgO, pero la sílice libre del mineral reacciona con los componentes de la dolomía formando silicatos complejos, que no ocurre para los

casos del mineral con 5% de MgO o CaO, ya que aquí el contenido de estos compuestos es mayor y parte de ellos quedan libres después de neutralizarse la sílice. Parece ser que son los aditivos libres los responsables de la aparición de Fe^{++} en las primeras etapas del tratamiento, mientras que los silicatos complejos formados no lo hacen hasta que la temperatura no sobrepasa los 1523 K.

Por tanto aunque la sílice no parece influir en el proceso de disociación térmica como el resto de los aditivos, si puede perturbarlos al formar compuestos con los óxidos alcalinoterreos y sustraerles del papel que iban a desempeñar como participantes en el proceso de disociación térmica.

En consecuencia, los aditivos influyen notablemente, tanto por su contenido como por su naturaleza, y que podemos precipitar el proceso de aparición de Fe^{++} por distintos modos o mecanismos, incluso a temperaturas relativamente bajas.

6.3.- Transformaciones en la microestructura.

Los ensayos realizados hasta ahora, nos han dado a conocer la influencia que ejercen los aditivos, y su contenido en CaO y MgO, sobre la aparición de Fe^{++} en los pelets cuando estos son piroconsolidados, pero aún nos queda por saber que modificaciones ocurren en ellos, causadas por los aditivos en la etapa de cocción térmica, para establecer los mecanismos que tienen lugar o de que forma se realiza el proceso de disociación.

Para su estudio, se ha utilizado, como ya se ha indicado en el capítulo anterior, un microscopio electrónico de barrido. Con este equipo se ha efectuado el seguimiento de la estructura microcristalina de las distintas series de pelets preparados, a través de todas las temperaturas de ensayo.

Se ha prestado especial atención al reconocimiento visual de la probeta y a la realización de los oportunos análisis cuantitativos de todas las fases presentes.

Como se ha venido haciendo en el transcurso de este trabajo, se ha jugado con la basicidad y con la relación MgO/CaO, dedicando atención especial a aquellos pelets en los que dichas variables presentaban valores altos o bajos, con el fin de poder comparar mejor los resultados y extraer las conclusiones pertinentes con respecto a la influencia que dichas variables ejercen en los pelets piroconsolidados, para relacionar así, los cambios estructurales con la basicidad y la relación MgO/CaO.

Tenemos, por tanto, las cuatro clases de pelets distintos, H-2, K-2, C-4 y B-4 que cumplen con las condiciones expuestas en

el párrafo anterior, a los que hay que añadir el pelet K-1, que representa al mineral sin aditivos, y que es de estudio obligado para poder efectuar las oportunas comparaciones; y por último, el pelet E-4, como representante de una familia cuyo principal aditivo es la dolomía.

Para simplificar las descripciones consideraremos el pelet formado por:

- 1) Oxidos de hierro
- 2) Aditivos
- 3) Escorias

El término escoria se emplea para designar los productos de transformación generalmente vítreos que se producen *en* el pelet fundamentalmente entre los aditivos y la escoria. Esta fase puede estar extendida a todo el pelet o limitarse a zonas localizadas.

El estudio y comparación de los resultados se va a iniciar por el pelet K-i (mineral sin aditivos), para continuar con los aelets a los que se les ha añadido aditivos.

6.3.1 .- Mineral sin aditivos (Pelet K-I).

Las fotomicrografías de la Figura 40 tomadas al pelet K-i (mineral sin aditivos) y designadas con las letras desde la a) a la f), representan 1 as microestructuras correspondientes a 1 as temperaturas de tratamiento comprendidas entre 1323 y 1573 K. Las partículas de cuarzo se van a señalar *con una C*, la ganga correspondiente a silicatos complejos con una S, la hematites con la H y la magnetita con la M.

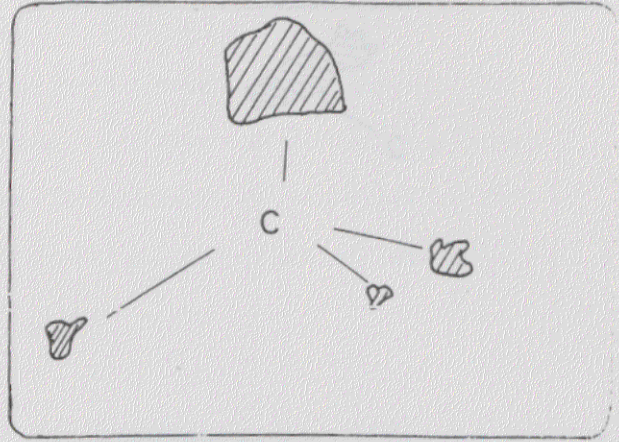
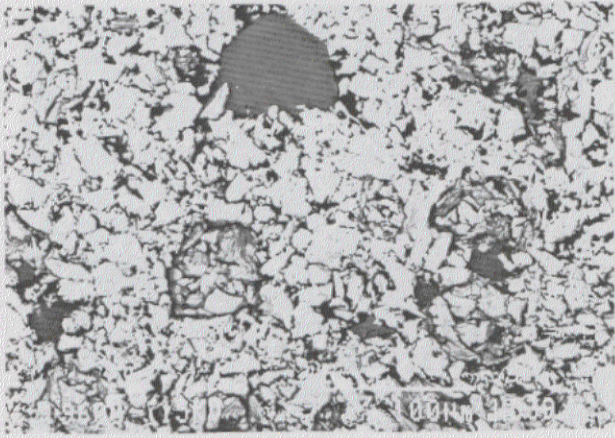


Fig. 40 (a).- Temperatura de tratamiento 1323 K

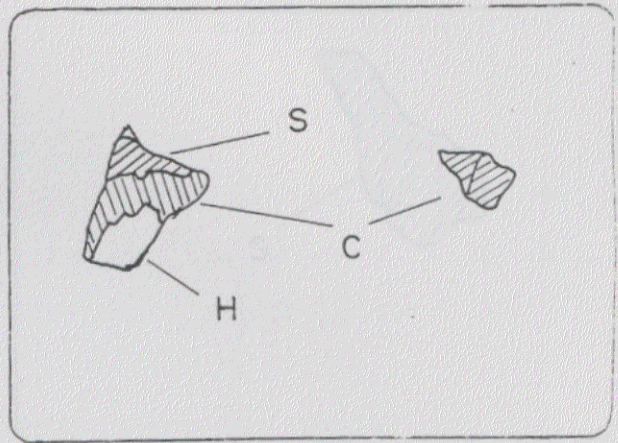
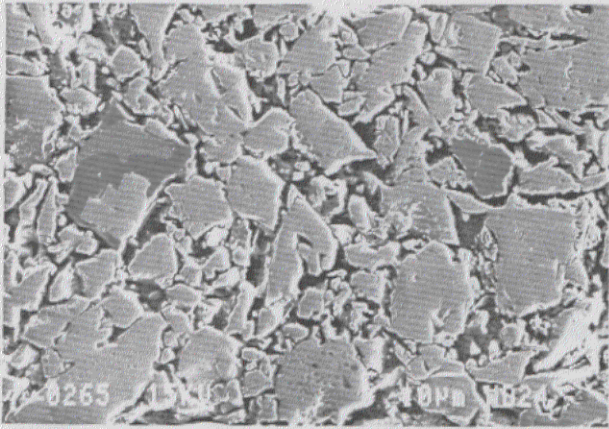


Fig. 40 (b).- Temperatura de tratamiento 1373 K

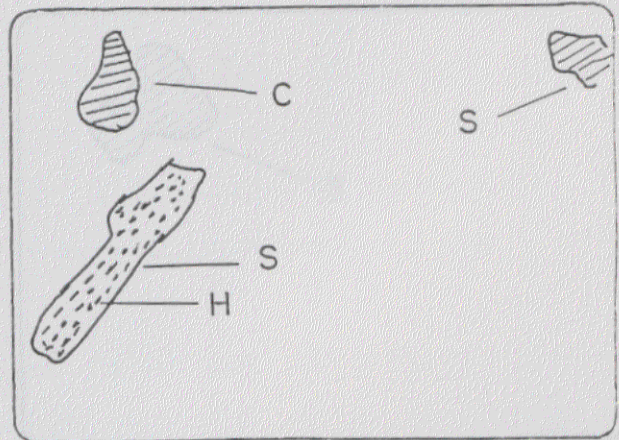
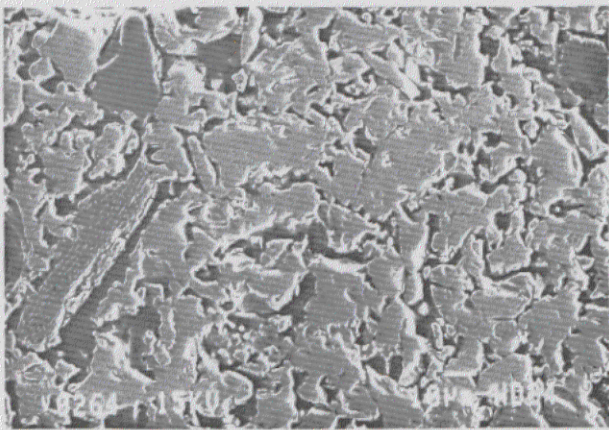


Fig. 40 (c).- Temperatura de tratamiento 1423 K

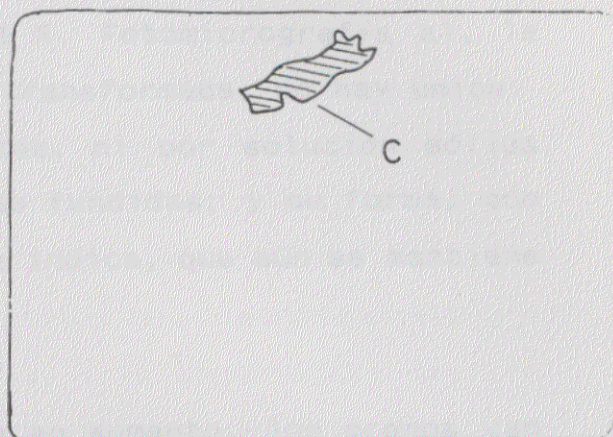
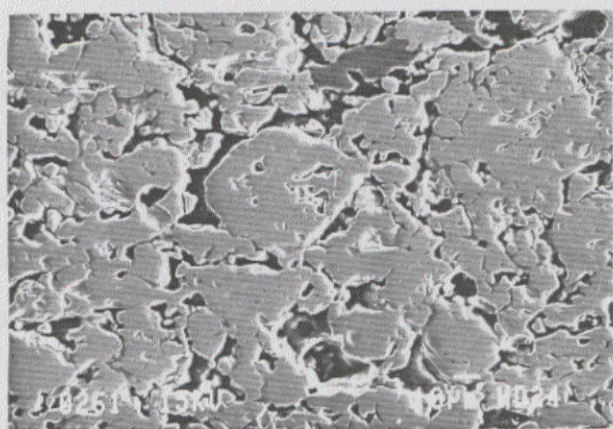


Fig. 40 (d).- Temperatura de tratamiento 1473 K

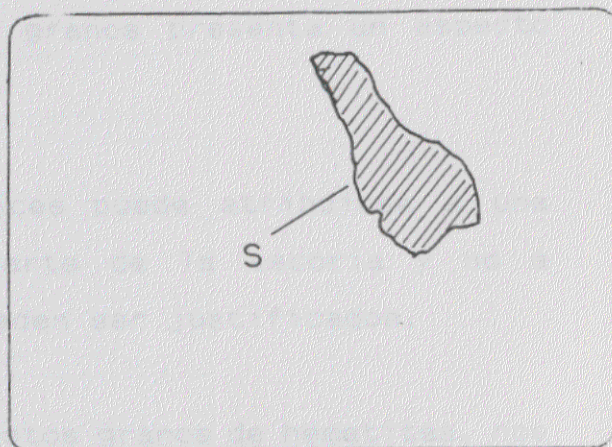
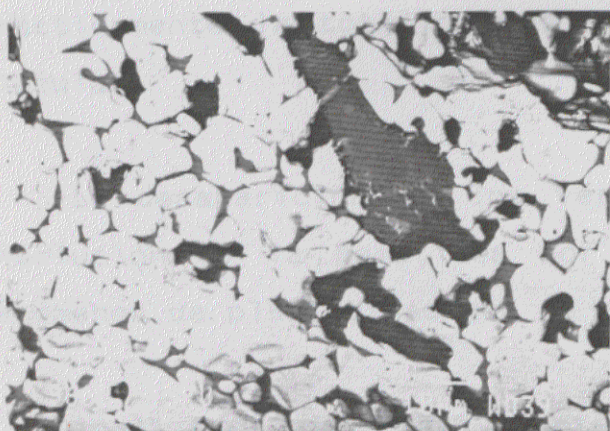


Fig. 40 (e).- Temperatura de tratamiento 1523 K

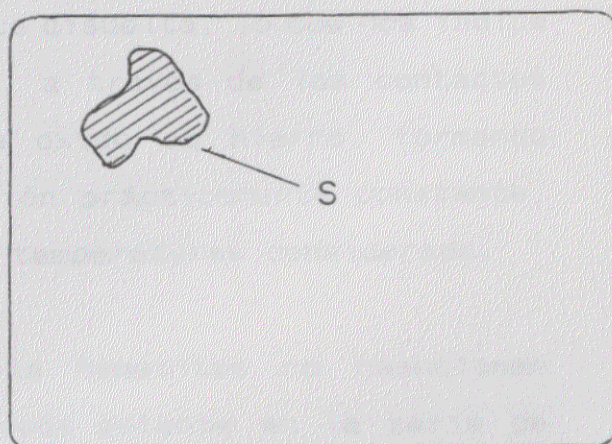
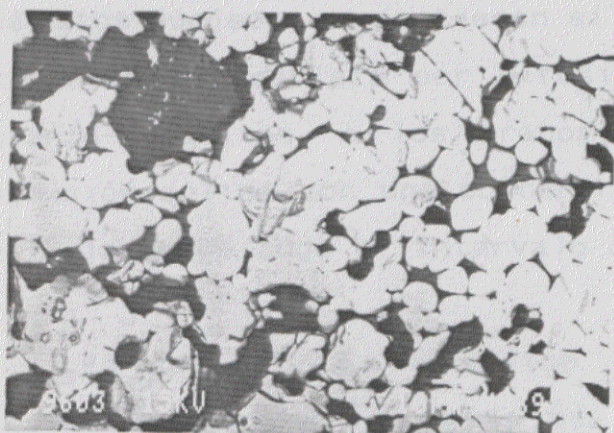


Fig. 40 (f).- Temperatura de tratamiento 1573 K

Como puede apreciarse, a 1323 K, Fotomicrografía a), la estructura del pelet esta muy poco transformada, *no hay unión* alguna entre los granos de hematites, ni por solución sólida entre el los, ni a través de escorias fundidas; y su forma, con vértices agudos y aristas vivas. nos indica. que aún se mantiene la estructura original.

A medida que la temperatura va en aumento, los granos van haciendose cada vez más redondeados y comienzan a unirse entre si por puentes de solución sólida, o por escorias vítreas fundidas. A la temperatura de 1573 K, Fotomicrografía f), prácticamente la totalidad de los granos presenta un aspecto globular.

La desaparición de los vértices puede atribuirse a una disolución de la hematites por parte de la escoria y no a fenómenos de plasticidad que no pueden ser justificados.

Analizados cuantitativamente estos granos de hematites, nos encontramos con que a cualquier temperatura considerada, los que se encuentran contiguos a la sílice, presentan un contenido en SiO_2 en torno al 0,5 %. Mientras que los cristales más alejados de estos núcleos, no contienen sílice disuelta, lo que nos indica que esta se desplaza por difusión, a través de los contactos cuarzo-hematites, a los granos de óxido de hierro, formando solución sólida con una concentración prácticamente constante, a lo largo de todo el intervalo de temperaturas considerado.

Es sabido que la sílice y la hematites no reaccionan masivamente entre sí, hecho que queda patente en 1 a serie de fotografías expuestas, en las que puede apreciarse como los granos de cuarzo permanecen inalterados incluso a temperaturas

de 1573 K.

la escoria que se produce durante el calentamiento *procede*, fundamentalmente, del material de la ganga, formada por los granos de cuarzo y por partículas de tono gris medio, de formas irregulares y con composiciones variadas. En la Tabla XIII, se han recogido los valores máximos y mínimos que presentan cada uno de los componentes de estas partículas a la temperatura de 1323 K; tienen en común la mayoría de ellas, estar constituidas por

Tabla XIII.- Valores mínimo y máximo de los componentes de las partículas de la ganga a 1323 K.

Oxidos	Porcentaje
MgO	8 - 10
CaO	0,5- 22
SiO ₂	12 - 27
Fe ₂ O ₃	43 - 66
Al ₂ O ₃	5 - 14
K ₂ O	0,7- 3

dos fases claramente diferenciadas. En la Fotomicrografía c) de la Figura 40, puede verse una de ellas y en la Fotomicrografía de la Figura 41 se pueden apreciar, con mayor ampliación, en una de estas partículas, las dos fases a las que se ha hecho referencia.

Los nódulos blancos que se aprecian, *corresponden* a óxido de hierro, en forma de hematites y la matriz gris que los envuelve es *un* silicato de MgO y Al₂O₃ en unas, y silicato de

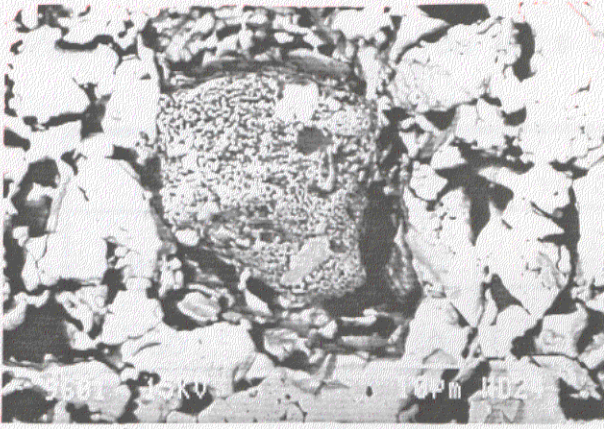


Fig. 41.- Partícula típica de la ganga.

MgO, CaO y Al_2O_3 en otras; además existe una gran dispersión de los elementos de unas partículas a otras, por lo tanto no se pueden representar por un único análisis.

Conforme aumenta la temperatura, estas partículas van desapareciendo, al mismo tiempo que aumenta la proporción de escoria intergranular, escoria que presenta un aspecto vítreo a todas las temperaturas consideradas. Por un proceso de fusión las partículas se unen entre sí, dando lugar a la formación de escorias intergranulares; esta unión las homogeniza, de tal modo que al alcanzar la temperatura de 1473 K, la composición de las escorias se hace bastante uniforme, y a 1573 K es homogénea en todo el pelet.

En la Tabla XIV se recoge la evolución de esta escoria con la temperatura, desde 1423 hasta 1573 K. Puede verse la dispersión que existe en la escoria analizada.

Como puede apreciarse por los valores de la Tabla XIV, en la escoria y a la temperatura de 1573 K, ya existe un porcentaje importante de hierro en forma de Fe^{++} .

El análisis de los granos de hematites, demuestra que estos

Tabla XIV.- Composición en % de la escoria para el pelet K-i.

	1423 K	1473 K	1523 K	1573 K
MgO	8 - 20	1 - 5	2 - 3	3,4
CaO	11 - 0	4 - 15	12 - 12	16,8
SiO ₂	53 - 35	69 - 56	58 - 57	55,8
Fe ₂ O ₃	23 - 24	13 - 18	24 - 23	20,4 [*]
Al ₂ O ₃	2 - 18	8 - 3	3 - 3	4,0
K ₂ O	1 - 2	4 - 1	1 - 1	0,5

(*) Parte del *hierro* se encuentra en la forma Fe²⁺.

no sufren disociación hasta que alcanzan la temperatura de 1573 K, o ligeramente inferior, temperatura a la que comienza a detectarse la transformación a magnetita.

Obsérvese que en la Fotomicrografía f) correspondiente a la temperatura de 1573 K, apenas aparecen cristales poligonales típicos, que como se verá, pueden significar una transformación cristalina de hematites a magnetita. Prácticamente la totalidad de ellos son redondeados.

Se sabe por los análisis realizados que los granos de hematites disuelven algo de sílice. No se puede precisar si la presencia de dicho compuesto influye en la aparición de Fe²⁺. Podemos asegurar que a la temperatura de 1473 K, todos los granos, tengan o no sílice disuelta, se encuentran en estado de máxima oxidación, y que a la temperatura de 1573 K se detecta en algunos, la presencia de un contenido discreto de magnetita, pero

esto ocurre en granos de hematites con o sin sílice disuelta; aunque hemos de destacar que contenidos pequeños de SiO_2 , son difícilmente detectables por el equipo utilizado.

Habría que insistir sobre este punto con una serie de ensayos, para tener la suficiente seguridad como para emitir un juicio sobre la influencia de la sílice en el proceso de disociación. De cualquier modo, no debe **ser** grande, **por lo menos** en los contenidos **en** los que se encuentra disuelta en los granos de hematites.

Si nos fijamos en los Valores de la Tabla IX, o en el diagrama termogravimétrico del mineral sin aditivos, en la zona correspondiente a la pérdida de peso, se recordará que lo componen dos tramos claramente diferenciados, el primero a temperaturas mas bajas supone el 15 % de la pérdida total y el segundo, que se produce a temperaturas más altas, supone el resto de la transformación.

tiernos visto que las transformaciones que se producen en el pelet son de dos tipos. Por un lado, y cuando se inicia el calentamiento, se producen reacciones en las que está involucrada fundamentalmente la ganga, con la que se forman escorias de composición variable, y en las que se encuentra presente un alto contenido en óxido de hierro, formándose compuestos complejos fundidos que evolucionan con la temperatura, mientras que la mayor parte del óxido de hierro constituido por los cristales de hematites no sufre alteración en un primer momento. De modo que la pérdida de peso y la aparición de Fe^{++} en el primer tramo, se deberá a la formación de compuestos complejos en los que parte, o todo el óxido de hierro, puede estar bajo la forma de FeO , formando compuestos de tipo olivino o wollastonita.

Cuando la temperatura alcanza los 1573 K, o incluso cuando es algo inferior, ya se detecta en algunos cristales de hematites ligeros contenidos en Fe_3O_4 , mientras que la escoria, en la que también se encuentra una gran cantidad de Fe^{++} , se ha estabilizado con una composición fija. Por tanto, se puede afirmar que la primera aparición de ferroso, se debe a reacciones complejas del Fe_2O_3 con la ganga, y que la aparición posterior, a temperaturas de 1573 K y superiores, se debe al proceso de disociación propiamente dicho de transformación de los cristales de hematites en magnetita. Esto en cuanto a los procesos que *tienen lugar en el mineral sin aditivos.*

6.3.2.- Baja basicidad y baja relación MgO/CaO (Pelet H-2).

El pelet H-2 goza de baja basicidad (0,4) y baja *relación* MgO/CaO (0,5). Para mantener estas variables a niveles bajos y poder cumplir con las especificaciones del pelet, se añadió al mineral un 1,1% de SiO₂ con objeto de reducir la basicidad y se añadió también 0,94% de caliza para mantener la relación MgO/CaO en un nivel bajo. Como puede verse, los aditivos añadidos son de escasa cuantía por lo que habrá que esperar un comportamiento análogo al del mineral sin aditivos,

En las fotomicrografías a) a f) de la Figura 41, se muestran los distintos aspectos que presenta el pelet a las temperaturas de tratamiento.

Una primera observación de las fotomicrografías pone en evidencia que las diferencias con el mineral sin aditivos no parecen acusadas.

A la temperatura mas baja de tratamiento, 1323 K , fotomicrografia a), la estructura no ha sufrido transformación, la ganga del mineral se identifica con aglomerados o nódulos de composición variable, como se vio en el caso anterior. Los granos de hematites que se encuentran en contacto con granos de sílice han incorporado algo de esta (0,596) como solución sólida.

Si la temperatura de tratamiento aumenta, se observa que los granos de hematites comienzan a unirse por la formación de puentes de solución solida, y los granos pequeños son absorbidos y pasan a formar parte de los granos mayores, los bordes se van haciendo cada vez más redondeados, véase e) y f), y entre ellos

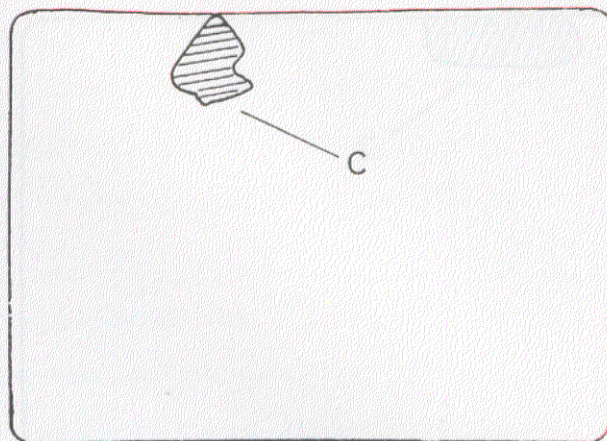
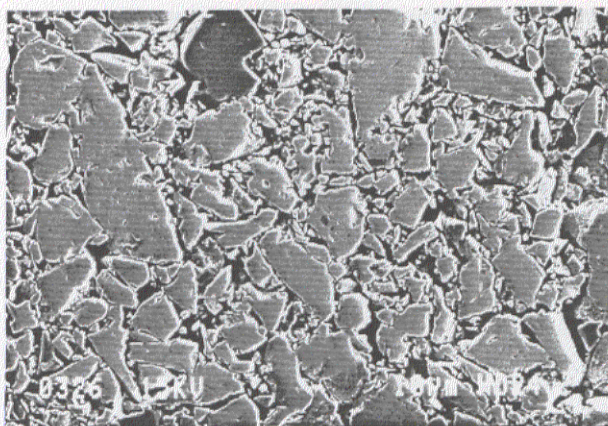


Fig. 41 (a).- Temperatura de tratamiento 1323 K

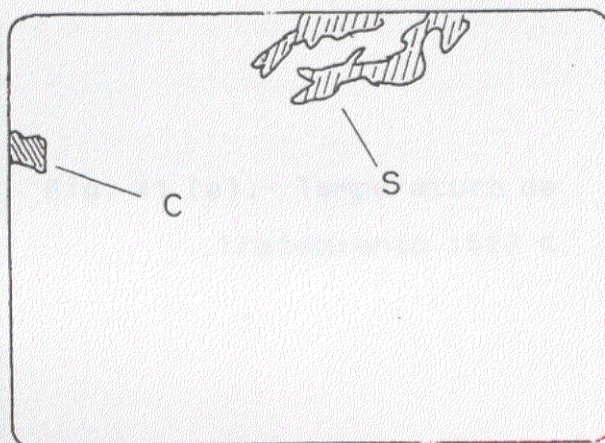
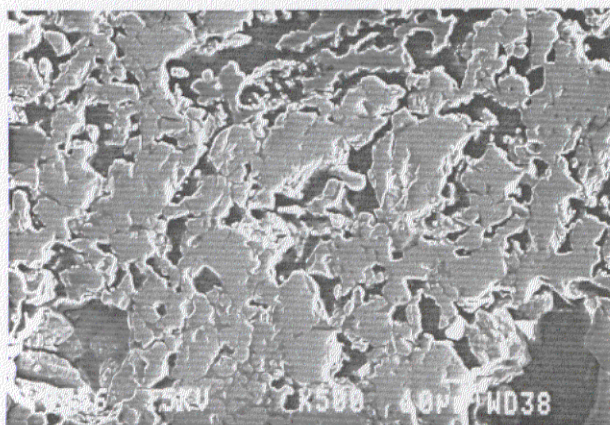


Fig. 41 (b).- Temperatura de tratamiento 1373 K

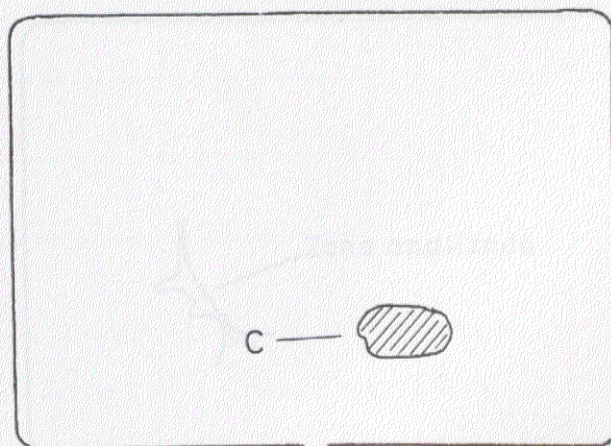
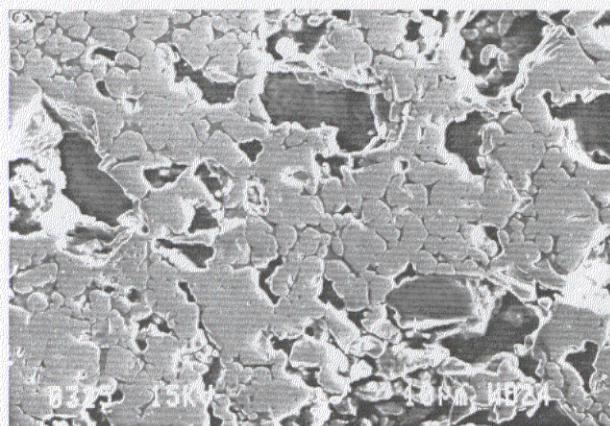


Fig. 41 (c).- Temperatura de tratamiento 1423 K

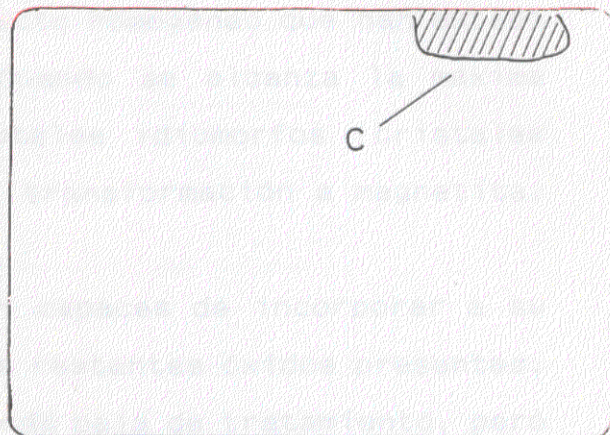
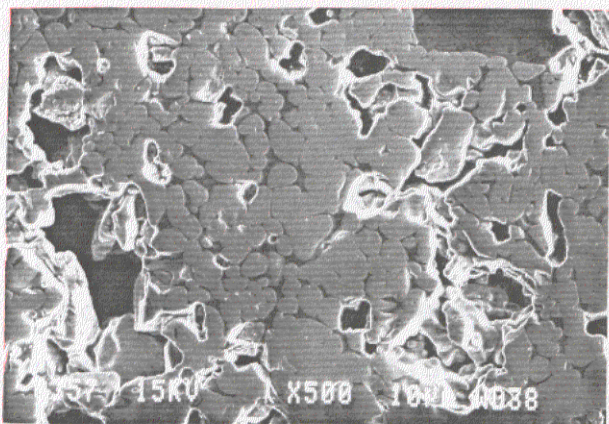


Fig. 41 (d).- Temperatura de tratamiento 1473 K

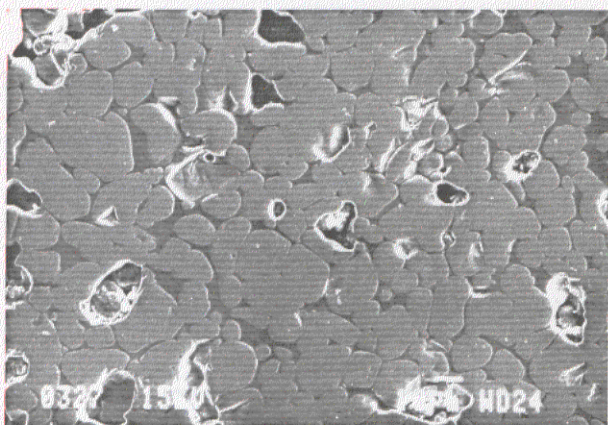


Fig. 41 (e).- Temperatura de tratamiento 1523 K

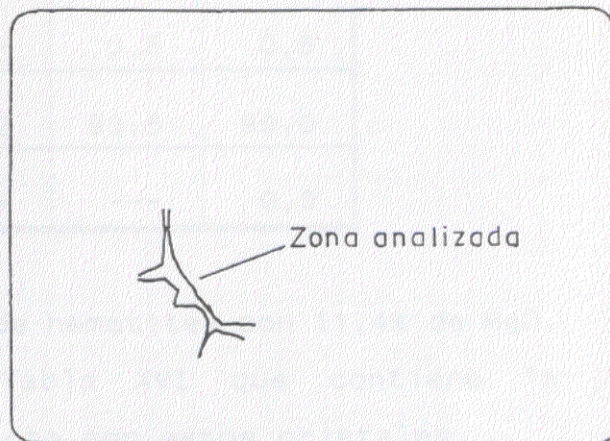


Fig. 41 (f).- Temperatura de tratamiento 1573 K

aparecen lagunas de escorias de aspecto homogéneo que han estado fundidas durante el tratamiento. Cuando se alcanza la máxima temperatura, aparecen algunos cristales idiomorfos (cristales poligonales) que pueden indicar *una transformación* a magnetita.

Los cristales de hematites son capaces de incorporar a su estructura ligeras cantidades de los restantes óxidos presentes, y lo hacen incluso a la temperatura mas baja de tratamiento, pero solamente cuando existe *un* contacto físico entre el grano de hematites y el óxido *en* cuestión.

Así se han llegado a encontrar a las temperaturas de 1323 y 1373 K granos de hematites con las composiciones reflejadas en la Tabla XV.

Tabla XV. - Composición de los granos de hematites a 1323 y 1373 K.

	Composición, %			
MgO	---	11,4	---	---
CaO	0,2	---	---	---
SiO ₂	0,5	---	0,5	0,5
Fe ₂ O ₃	98,5	88,3	99,5	99.0
Al ₂ O ₃	0,6	---	---	0,3

Llama la atención el cristal de hematites con 11,4% de MgO, que se explica observando 1 a Tabla XVI que contiene la composición de la escoria en contacto con estos cristales.

Tabla XVI.- Composición de la escoria en %.

MgO	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
23	10	48	14

Como se ve, el elevado contenido en MgO del cristal de hematites procede del óxido incluido en la escoria que se encuentra en contacto con él.

Naturalmente, a estas temperaturas tan bajas en las que están tan poco desarrollados los puentes de solución sólida, solamente se localizan estas composiciones en cristales distribuidos al azar, y solo en regiones en donde se localiza una presencia de determinados componentes.

Cuando la temperatura se hace mayor y los puentes de solución sólida, o los contactos con las escorias, se hacen normales, todos los cristales de hematites presentan ligeras cantidades de óxidos, en mayor o menor grado, en solución sólida, generalmente SiO₂.

Estos óxidos disueltos no se limitan a ser, en parte, meros testigos de la transformación de hematites a magnetita, sino que son responsables de ella. Como se puede apreciar en la Fotomicrografía f) correspondiente a la temperatura de tratamiento de 1573 K, aparte de las formas globulares, más numerosas, se pueden encontrar algunos cristales de hematites con caras poligonales, y al fijarse detenidamente se ve que estos están en contacto con las lagunas de escoria; lo que nos hace pensar que las escorias, o mejor dicho, algunos componentes de la misma van a tener influencia en la transformación de los

cristales globulares a poligonales, y esta transformación, como ya veremos, puede estar asociada con el proceso de disociación térmica.

Analizados varios cristales, globulares y poligonales, a la temperatura de tratamiento de 1573 K, se vio que los globulares estaban constituidos por hematites y una pequeña cantidad de sílice, mientras que los poligonales tenían además, un pequeño contenido en CaO y MgO; y mientras que en los globulares la cantidad de magnetita presente era pequeña, en los poligonales era notablemente superior, como puede verse en los resultados expuestos en la Tabla XVII.

Tabla XVII.- Composición en % de los cristales de hematites a 1573 K.-

	MgO	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ O
Hemat. globular	- -	- -	0,93	100,0*	- -	- -
Hemat. poligonal	1,6	0,3	0,4	100,5*	- -	- -

*1 Parte del hierro se encuentra bajo la forma de Fe²⁺.

Si el contenido en MgO y CaO de los cristales poligonales de hematites procede de la escoria, en ésta debe producirse un déficit de concentración, por ello se analizó la escoria a la temperatura considerada y se determinó la concentración de elementos, tanto en el borde como en el centro de la misma, y los cristales de hematites en contacto con ella, de la forma que se indica en el esquema de la Figura 42, que corresponde a una zona de la Fotomicrografía f), ya señalada en el croquis contiguo a esta foto. En la Tabla XVIII se recogen los resultados de los ensayos,

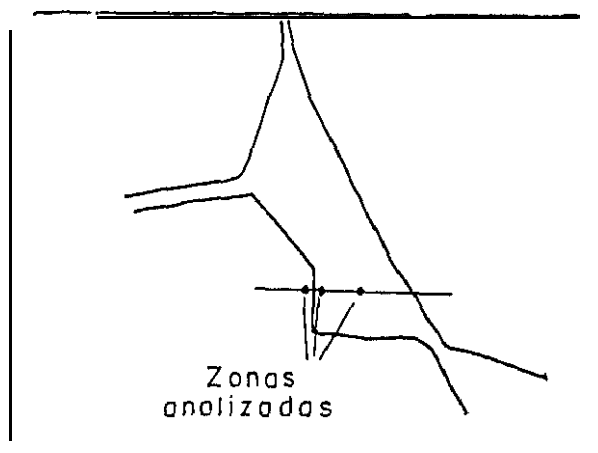


Fig. 43. ~ Zonas analizadas
(1573 K)

TABLA XVIII. ~ *Análisis en X de la escoria y cristales de hematites.*

	Centro	Borde	Hematites
MgO	1,5	0,3	1,6
CaO	16,4	9,0	0,3
SiO ₂	53,0	65,0	0,4
Fe ₂ O ₃	22,6*	22,0	100,5*
Al ₂ O ₃			
K ₂ O	0,6	0,7	---

(*) Parte del hierro está en la forma FeO.

Como puede verse por los resultados de esta tabla, la concentración de MgO y CaO es bastante mas baja en el borde que en el centro de la escoria, por tanto, los granos de hematites contiguos a el la actúan como una esponja para esos compuestos, pasando a formar parte de dichos granos. La presencia en el cristal de hematites de estos óxidos acelera el proceso de transformación a magnetita.

En cuanto a la escoria, también sufre transformaciones conforme aumenta la temperatura: en un primer momento solo se puede considerar formada por las partículas de la ganga de composición variable y granos de cuarzo, pero a la temperatura de 1373 K, ya se pueden encontrar algunas zonas de transformación, aunque de escasa cuantía. Su composición *media* aparece reflejada en la Tabla XIX, *junto con* las correspondientes a las *demás* temperaturas de tratamiento.

Las lagunas de escoria intergranular se van haciendo cada vez más extensas, conforme aumenta la temperatura, encontrándose a 1523 y 1573 K lagunas de amplia superficie.

Los granos de cuarzo se mantienen hasta temperaturas relativamente altas, pero en menor cantidad o número que para el pelet anterior, ya que en este caso se di spone de una 1 igera adición de caliza 0,94% que propicia la formación de silicato cálcico con la consiguiente desaparición de gran parte de los granos de sílice, que ya a temperaturas de 1523 y 1573 K son difíciles de encontrar en la muestra pasando a formar parte de la escoria.

Si nos fijamos en dicha tabla, puede verse que el contenido en MgO, decrece uniformemente conforme aumenta la temperatura; esto se debe a que este compuesto va siendo absorbido por los granos de hematites. Puede observarse tambi en, una 1 igera disminución en el contenido de CaO, pero en este caso no es tan acusado como para el MgO. La sílice sufre un proceso inverso puesto que se van incorporando los granos de cuarzo a las escorias. El resto de los elementos no parece sufrir alteraciones apreciables.

**TABLA XIX.- Composición en % de 7a escoria
a 7as distintas temperaturas.**

Oxidos	Temperaturas en K				
	1373	1423	1473	1523	1573
MgO	8,5	5,4	6,2	4,6	1,5
CaO	19,3	11,3	16,4	15,7	16,0
SiO ₂	40,3	39,5	55,4	53,2	55,3
Fe ₂ O ₃	27,5	40,7	18,6	23,4	24,8 [*]
Al ₂ O ₃	3,5	1,7	2,4	2,0	2,5
KO 2	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6

(*) Parte se encuentra en la forma Fe⁺⁺,

Podemos pues concluir que, en un primer momento, tanto las escorias como los granos de hematites están poco movilizados. En cuanto la temperatura lo permite se forman escorias de composición variable, al mismo tiempo, pequeñas cantidades de SiO₂, CaO y Al₂O₃ se disuelven en los cristales de hematites formando soluciones sólidas, pero solo en aquellos que están en contacto físico con zonas de escoria ricas en esos elementos.

Conforme aumenta la temperatura, el MgO y el CaO sufren un proceso de disolución en los granos de hematites contiguos a las lagunas de escoria en las que estos óxidos están presentes, sobre todo el MgO por el que parece haber una extraordinaria apetencia; téngase en cuenta que el radio atómico del Fe⁺⁺ y del Mg⁺⁺ son similares. Estos óxidos aceleran la transformación de la

hematites a magnetita, como se ha podido observar por los *análisis* realizados en los cristales idiomorfos que se presentan a la temperatura de 1573 K, claro que en este pelet la cantidad presente de MgO y de CaO no es elevada y por tanto, solo se producen las reacciones anteriormente expuestas, en las zonas del pelet en las que por azar el contenido de estos compuestos es notable.

6.3.3.- Baja basicidad y alta relación MgO/CaO (Pelet K-2)

El pelet K-2 mantiene la misma basicidad que el pelst H-2 que se acaba de ver, pero la relación de óxidos alcanza el valor de 1,3. ($\text{CaO} = .54$, $\text{MgO} = .66$, $\text{SiO}_2 = 2.5$)

A pesar de la alta relación MgO/CaO es un pelet de composición muy próxima al mineral sin aditivos ya que las adiciones efectuadas no lo son en cantidad considerable y por esta razón nos vamos a encontrar con un comportamiento, en líneas generales, análogo al pelet K-i.

En la Figura 44, se recogen como en casos anteriores fotomicrografías de este pelet a las distintas temperaturas de tratamiento. Las fotomicrografías f), g) y h) corresponden a zonas de escoria, a un mayor número de aumentos para la temperatura de tratamiento de 1573 K, con ellas se pretende hacer resaltar los procesos que tienen lugar en las lagunas de escoria a esta temperatura.

Una primera observación nos revela que el proceso evolutivo de la estructura es lento al igual que ocurría con el pelet K-I, veanse las fotomicrografías correspondientes y compárense. Se ha de alcanzar la temperatura de 1473 K para encontrar una transformación estructural notoria. Aquí ya existen numerosos puentes de solución sólida entre los granos de hematites, que presentan un aspecto más globulizado. Han desaparecido casi todos los granos pequeños reunidos en granos mayores o atrapados por ellos. Es a partir de esta temperatura cuando se puede hablar de la presencia de una escoria intergranular que incrementará su

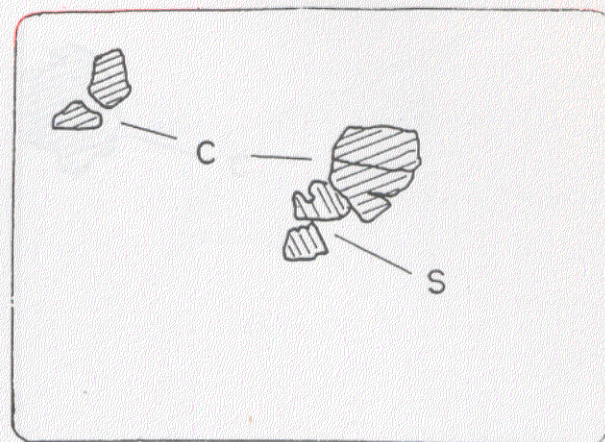
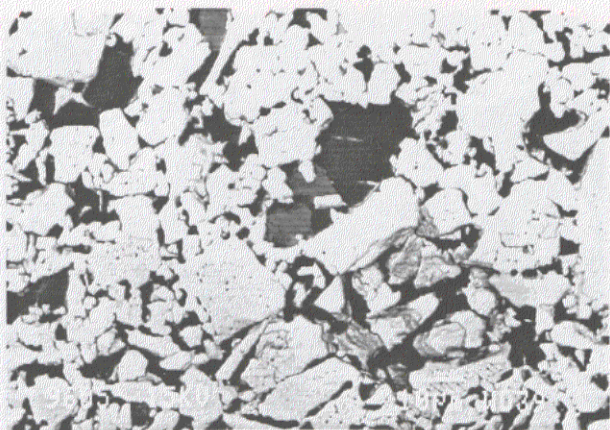


Fig. 44 (a).- Temperatura de tratamiento 1323 K

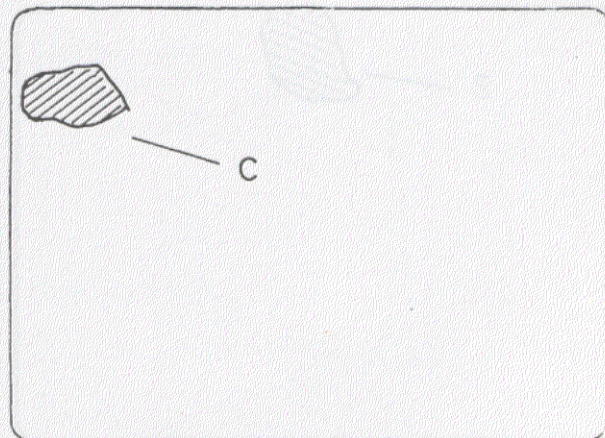
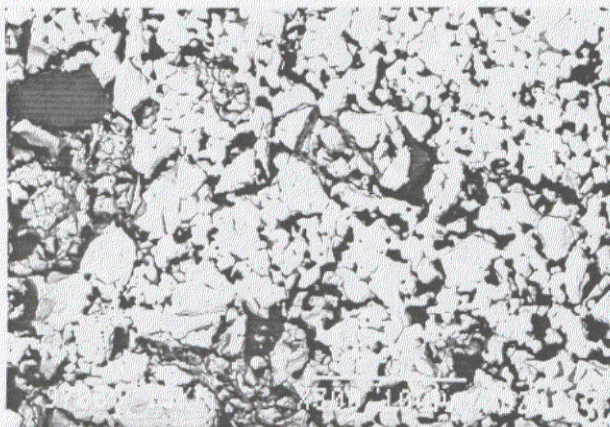


Fig. 44 (b).- Temperatura de tratamiento 1373 K

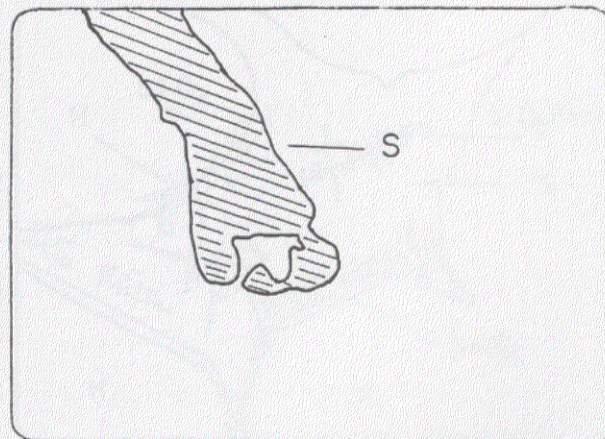
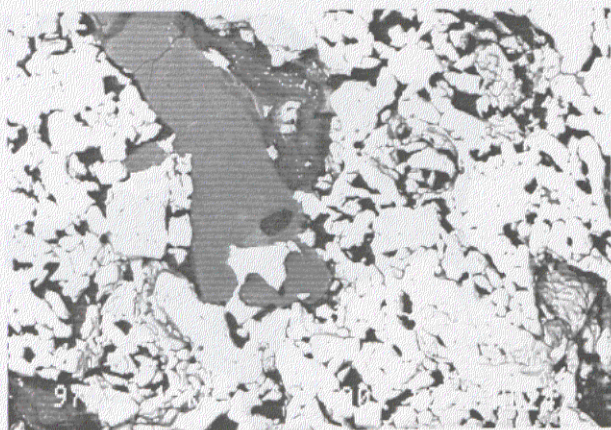


Fig. 44 (c).- Temperatura de tratamiento 1423 K

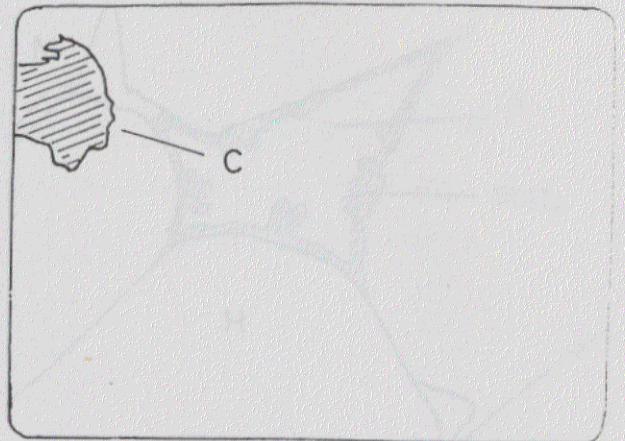
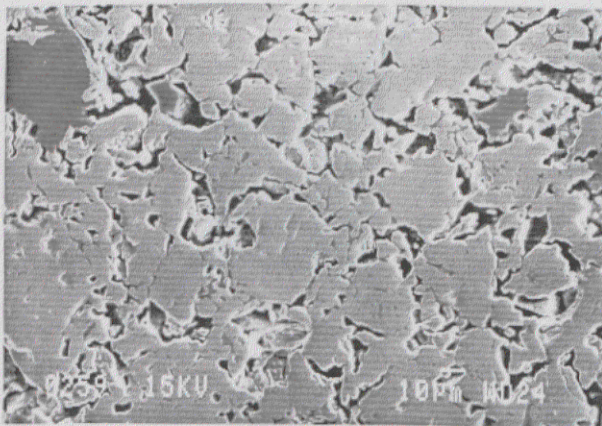


Fig. 44 (d).- Temperatura de tratamiento 1473 K

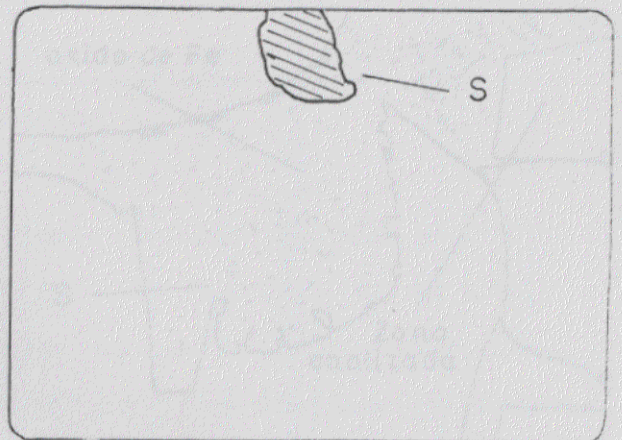
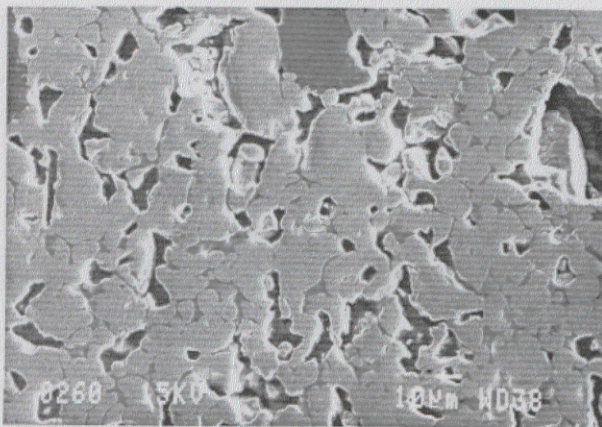


Fig. 44 (e).- Temperatura de tratamiento 1523K

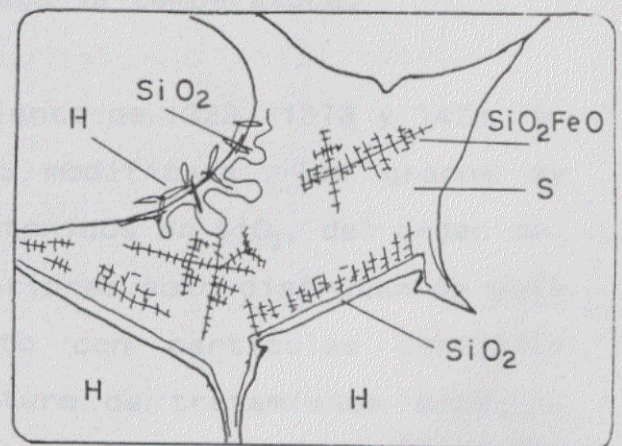
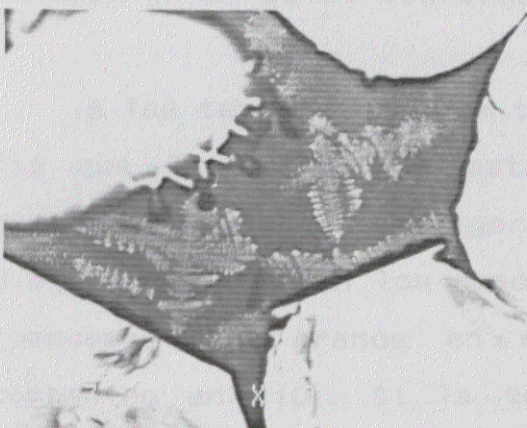


Fig. 44 (f).- Temperatura de tratamiento 1573

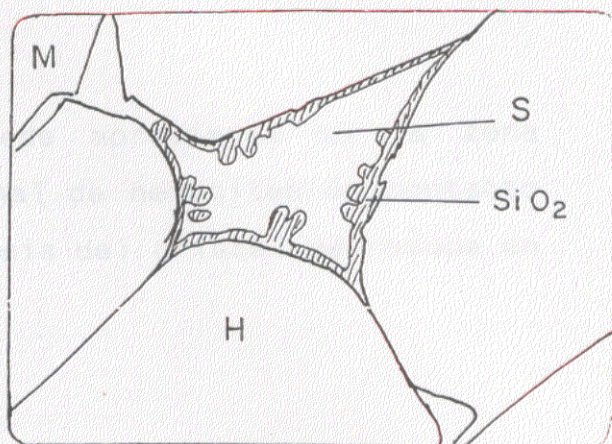
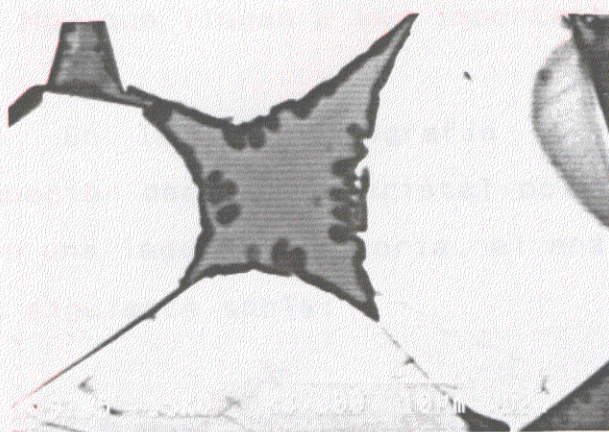


Fig. 44 (g).- Temperatura de tratamiento 1573

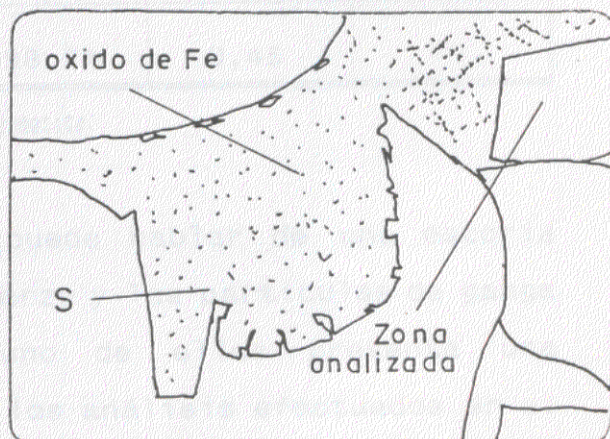
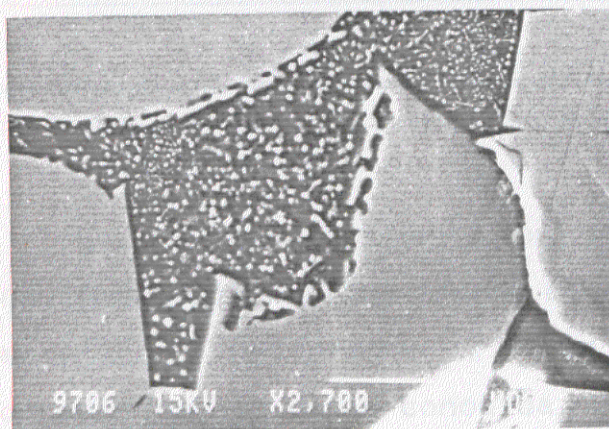


Fig. 44 (h).- Temperatura de tratamiento 1573

volumen en el pelet conforme lo haga la temperatura.

A las temperaturas de tratamiento de 1323, 1373 y 1423, en las que la estructura está poco modificada, los granos de hematites presentan ya ligeros contenidos en SiO_2 , del orden del 0,5 %, pero como en los casos anteriores solo disfrutaban de este compuesto los granos en contacto con partículas con alto contenido en SiO_2 . Si la temperatura de tratamiento aumenta, también lo hace el número de granos de hematites que contienen SiO_2 , son también numerosos los granos que cuentan con contenidos

de MgO que llegan a ser importantes.

En la Fotomicrografía g) puede apreciarse en la zona superior derecha un cristal poligonal de hematites en contacto con una laguna de escoria, el análisis del cristal se recoge en la siguiente tabla:

TABLA XX.- Composición de un cristal poligonal de hematites

MgO	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ O
3,0	0,2	0.6	98,2*	0,45	- -

(*) Parte del óxido de hierro se encuentra en forma de magnetita.

En un primer momento no se puede hablar de una escoria propiamente dicha, los granos de cuarzo y las partículas de ganga permanecen inalterados y cada uno de ellos presenta una composición que ya es conocida por los análisis efectuados en el pelet K-I, los granos mas oscuros corresponden a partículas de cuarzo y los de tono gris algo mas claros a la ganga.

Al aumentar ligeramente la temperatura, las partículas de la ganga forman pequeñas lagunas de escoria vitrea fundida que se localiza *entre* los cristales de hematites. Los granos de cuarzo se van incorporando lentamente a las mismas y no llegan a desaparecer del todo, se pueden encontrar con facilidad a la temperatura máxima de tratamiento de 1573 K.

En la Tabla XXI, se puede apreciar un ligero ascenso en el contenido de SiO₂ conforme aumenta la temperatura, del mismo modo que se registra un descenso importante en el contenido de MgO y

en el de CaO, óxidos que se desplazan, como en el caso del pelet anterior (H-2), hacia los cristales vecinos de hematites.

TABLA XXI.- Composición de la escoria en % a distintas temperaturas de tratamiento

	1423	1473	1523	1573
MgO	8,3	4,5	3,0	1,0
CaO	15,3	15,0	12,3	8,2
SiO ₂	45,0	50,1	57,7	50,7
Fe ₂ O ₃	28,0	25,0	23,0	38,4*
Al ₂ O ₃	2,0	2,4	3,0	2,3
K ₂ O	0,6	0,8	0,5	0,4

(*) Parte del óxido de hierro se encuentra en forma de magnetita.

Como puede apreciarse por las fotomicrografías f), g) y h), Figura 44, las escorias sufren un proceso de transformación importante cuando la temperatura de tratamiento alcanza 1573 K.

En la Fotomicrografía f) aparece una escoria de tonalidad gris oscura junto con alveolos de tonalidad negra en el borde de la misma en contacto con los cristales de hematites. En la Fotomicrografía g) aparecen una serie de glóbulos blancos diseminados por una masa de color gris oscuro. En la Fotomicrografía h) se ven una serie de dendritas ocupando la parte central de la escoria de tono gris medio, mientras que el borde en contacto con los granos de hematites, que en zonas llega a adquirir la forma alveolar, véase la parte superior izquierda de la escoria, presenta una tonalidad casi negra.

Analizadas todas estas fases, sus resultados aparecen recogidos en la Tabla XXII.

TABLA XXII.- Composición en % de distintas zonas de las escorias de las fotomicrografías f), g) y h).

	Dendrita	Fase gris	Alveolos negros
MgO	0,5	0,6	---
CaO	1,9	20,9	3,2
SiO ₂	43,9	52,1	82,6
Fe ₂ O ₃	56,6 *	21,0	9,6
Al ₂ O ₃	1,5	3,2	2,4
K ₂ O	0,7	0,2	1,5

(* Parte del óxido de hierro se encuentra en forma de FeO.

El análisis cuantitativo de la dendrita, expresado en contenido atómico, nos dice que por cada 19 átomos de Silicio hay 18,5 átomos de Fe, por tanto la proporción es prácticamente 1: 1; por otro lado el óxido de Fe esta muy desplazado hacia la forma FeO, vease el análisis cuantitativo de la tabla anterior, así que de todo ello se puede deducir que la dendrita presenta la composición química SiO₂. FeO.

La fase gris que rodea las dendritas en la Fotomicrografía h) o la que ocupa la mayor parte de la escoria en la Fotomicrografía f), es un silicato complejo de CaO, óxido de hierro y alúmina, en la que la proporción de SiO₂ es relativamente elevada.

Los alveolos negros de las dos fotomicrografías están constituidos fundamentalmente por SiO_2 . Esta sílice ha precipitado por el enfriamiento de escorias en las que su contenido era elevado, situadas en la región de la tridimita, según el diagrama ternario⁽¹³⁴⁾ SiO_2 -CaO-FeO, Figura 45.

En la Tabla XXIII, se han recogido los análisis de las escorias correspondientes a las Fotomicrografías f) y h), tomando para realizarlos, unas zonas suficientemente amplias como para que se consideraran representativos de toda la escoria contenida.

TABLA XXIII.- Composición en % de las escorias de las fotomicrografías f) y h).

	Escoria f)	Escoria h)
MgO	0,6	0,6
CaO	20,8	11,5
SiO_2	54,0	48,1
Fe_2O_3	20,5	38,8*
Al_2O_3	3,1	2,4
K_2O	0,3	0,4

(*) Parte del óxido de hierro se encuentra en forma de FeO.

Como puede verse por dicha tabla, en la escoria en la que se ha producido la separación dendrítica de SiO_2 -FeO, existe una elevada proporción de óxido de hierro disuelto, al mismo tiempo que el contenido en CaO es bajo, inferior al que presenta la escoria de la Fotomicrografía f). Esto se traduce en la formación

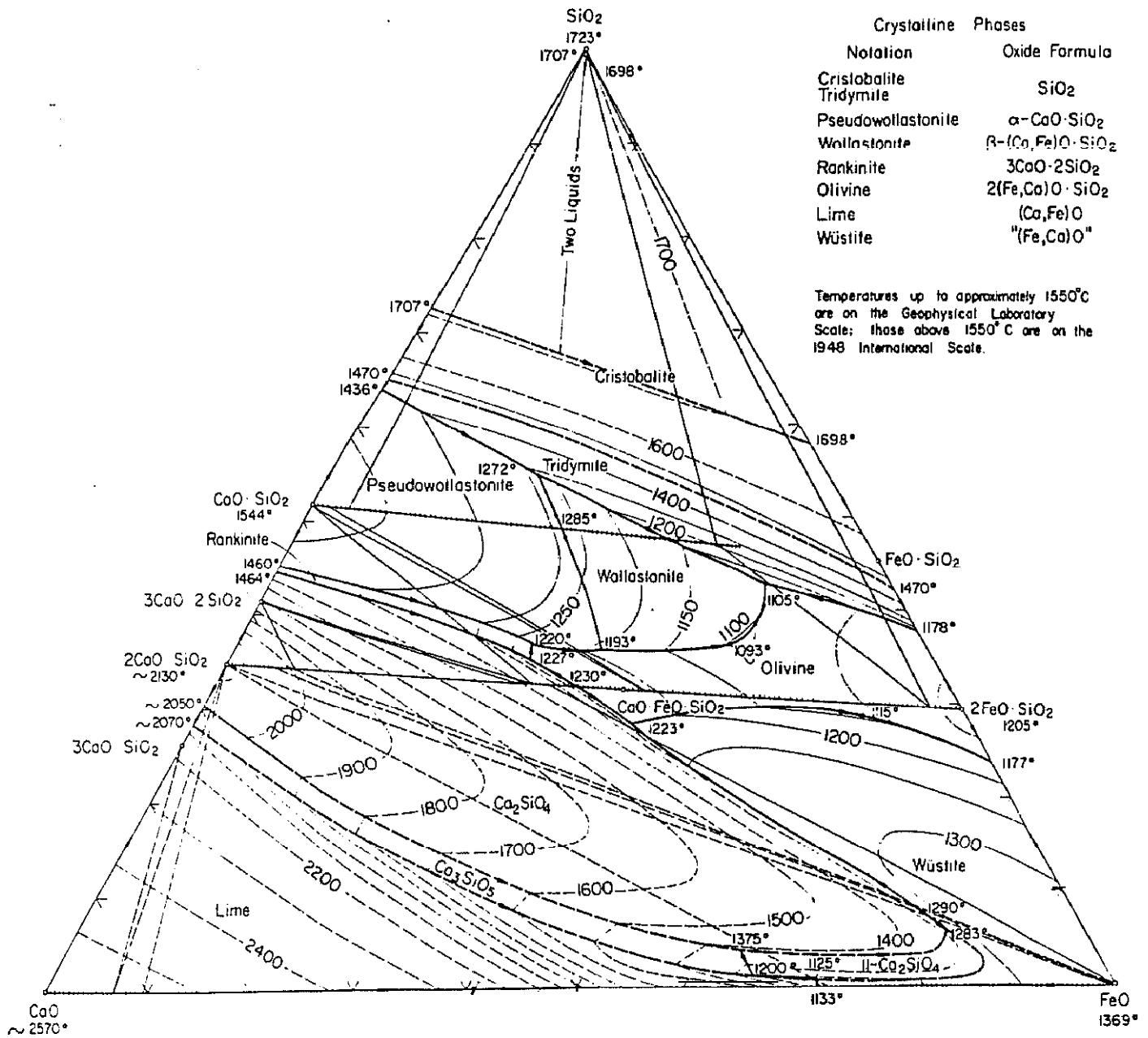


Fig. 45.- Diagrama ternario $\text{SiO}_2\text{-CaO-FeO}$

de dicho compuesto, ya que según parece, la sílice no queda neutralizada por el escaso contenido en CaO presente, cosa que no ocurre en la escoria de la Fotomicrografía f), en donde la elevada proporción de CaO favorece la formación de silicato cálcico.

La escoria por tanto, incluso a estas temperaturas, presenta una cierta heterogeneidad, aunque todas las escorias analizadas presentan una composición que se sitúa en los alrededores al vértice de unión formado por las regiones de Olivino, wollastonita y tridimita. y según la zona en donde se encuentre localizada, su comportamiento en el enfriamiento puede ser muy distinto.

Observando esta región del diagrama puede verse que a la temperatura tan solo de 1093°C (1366 K), ya pueden existir escorias fundidas en una región que limita la wollastonita y el olivino, y que a la temperatura de 1300°C (1573 K) la zona es muy amplia pudiéndose dar composiciones muy variadas, por lo que no es difícil en un enfriamiento ulterior encontrarse con resultados tan distintos.

Por tanto y según los análisis efectuados, gran parte del óxido de hierro de las escorias esta bajo la forma de FeO . Así que cuando se efectúe el análisis general de una muestra de pelets de estas características y tratados a estas temperaturas, el contenido en Fe^{++} que reflejen sera, por una parte, el contenido en las escorias y por otra el transformado mediante disociación térmica en los granos de hematites que se encuentran dopados con contenidos apreciables en MgO y CaO .

Los resultados que se han obtenido del comportamiento de

este pelet vienen a confirmar lo que se ha estado viendo hasta ahora, y es que cuando se encuentran presentes estos óxidos en el cristal de hematites se produce una transformación de Fe^{++} a Fe^{+++} a una temperatura bastante mas baja que la teórica.

Para ver como estos compuestos actúan y que influencia tiene cada uno de ellos nada mejor que el paso siguiente, que consiste en el estudio de un pelet cuyo contenido en óxido de MgO se corresponde solo con el del mineral, y la presencia de CaO es por el contrario notable, se trata del pelet B-4 que se verá a continuación.

6.3.4.- Alta basicidad y baja relación MgO/CaO (Pelet B-41.

El pelet E-4, como puede verse en la Tabla VI, es un pelet formado únicamente *con* la adición de caliza, que en este caso alcanza un 8 %, resultando con una basicidad de 1,9 y una relación para los óxidos MgO y CaO de 0,12. (CaO=4,7, MgO=.6 y SiO₂=2.2).

En la Figura 46, se recoge la evolución microestructural de este pelet con el aumento de la temperatura. Como en casos anteriores, se han designado desde la a) hasta la f) las distintas temperaturas de tratamiento.

En la Fotomicrografía a), correspondiente a la temperatura de 1323 K, no aparecen granos de sílice, ni partículas correspondientes a la ganga, por lo que se deduce que han reaccionado con los aditivos añadidos. También se aprecian, una serie de cristales en forma de agujas o placas de pequeño tamaño y de tono gris, diseminados por toda la masa del pelet, junto con los cristales de hematites.

Realizados los análisis sobre las dos fases, la correspondiente a los granos de hematites y la fase gris algo más oscura, sus resultados se exponen en la Tabla XXIV.

TABLA XXIV.- Composición en % de la fase gris y hematites.

	MgO	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ O
Fase gris	---	12,5	5,2	81,5	0,45	--
Hematites	---	0,6	0,6	98,5	---	--

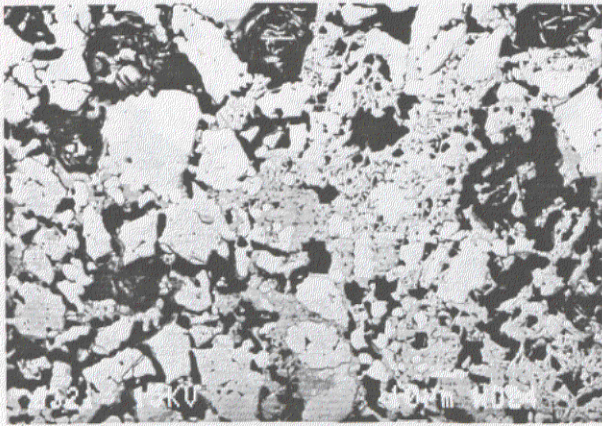


Fig. 46 (a).- Temperatura de tratamiento 1323 K

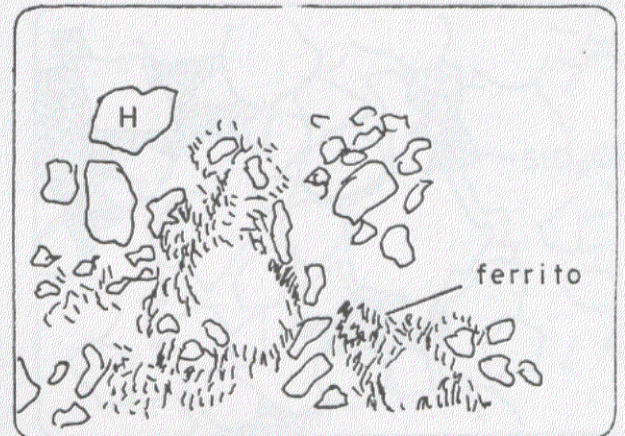
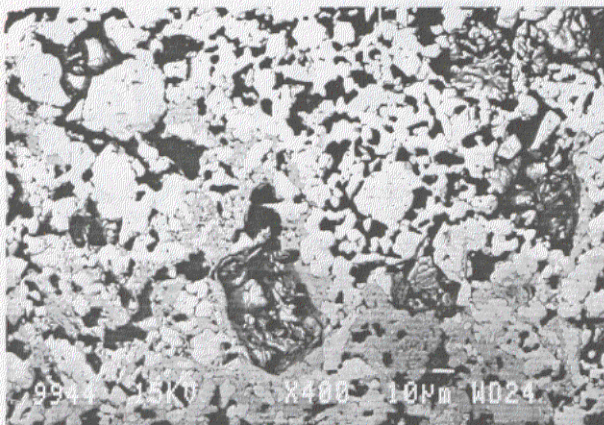


Fig. 46 (b).- Temperatura de tratamiento 1373 K

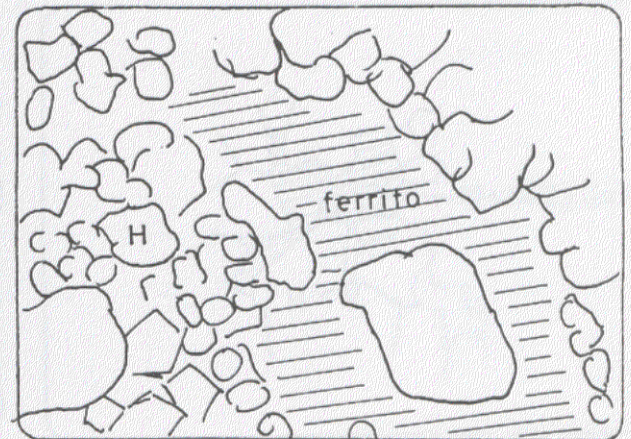
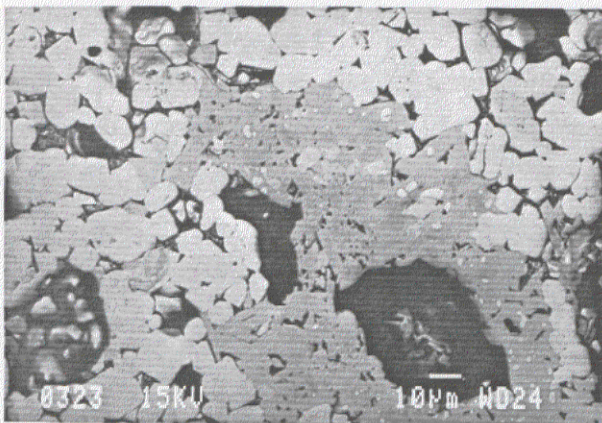


Fig. 46 (c).- Temperatura de tratamiento 1423 K

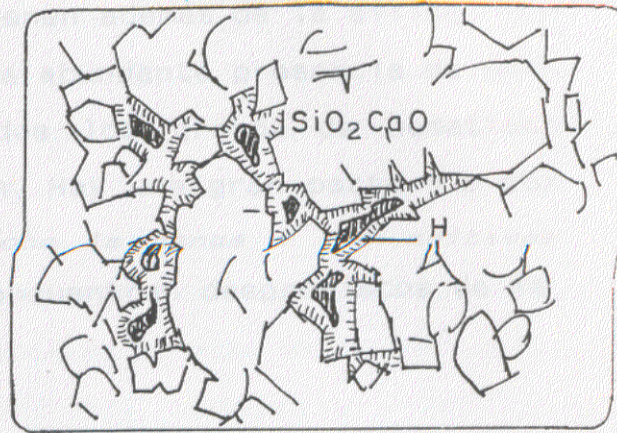
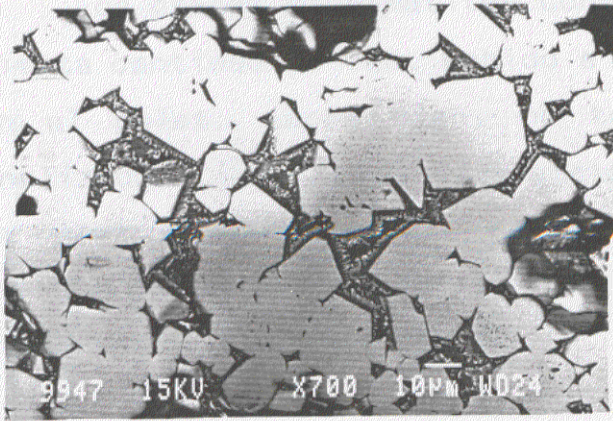


Fig. 46 (d).- Temperatura de tratamiento 1473 K

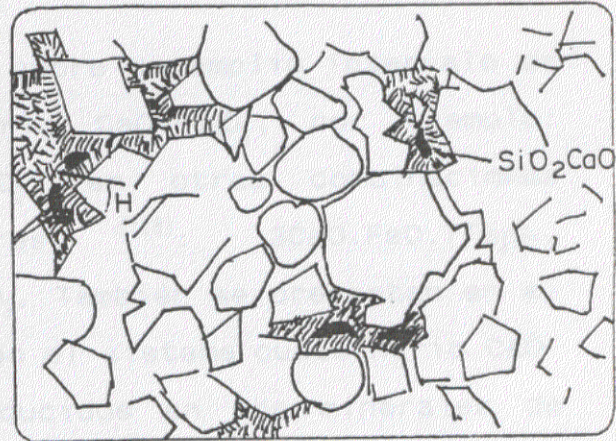
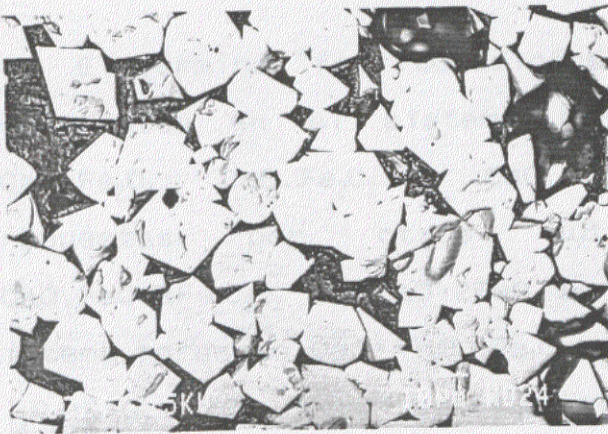


Fig. 46 (e).- Temperatura de tratamiento 1523 K

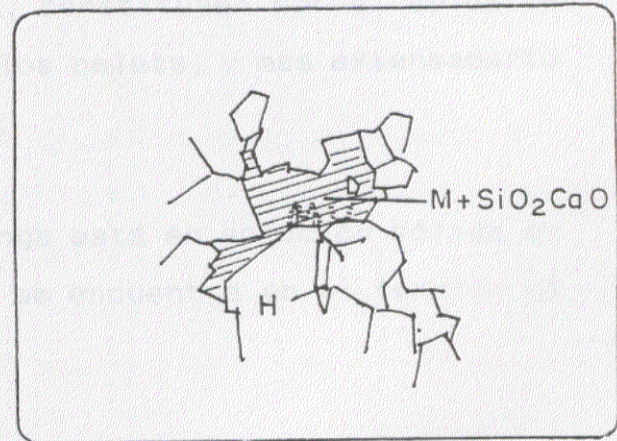
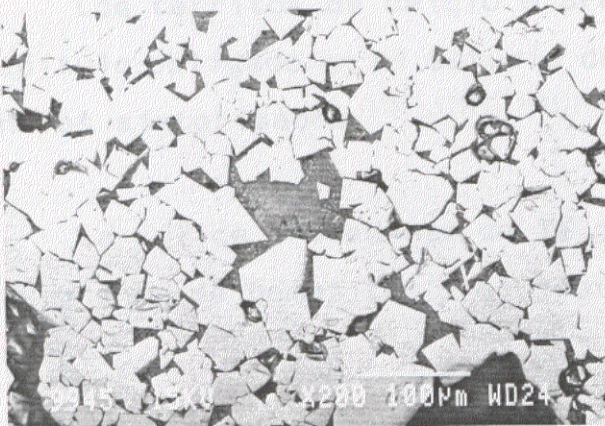


Fig. 46 (f).- Temperatura de tratamiento 1573 K

Los granos de hematites contienen además de la sílice, una cierta cantidad de CaO , debido a la abundante presencia de ésta en el pelet. Ahora bien, no todos los granos de hematites analizados tienen esta composición. Hay una gran parte que por no haber tenido contacto físico con la ganga o los aditivos añadidos mantienen su pureza y se encuentran desprovistos de la presencia de cualquier óxido.

La fase gris corresponde a un ferrito de calcio, concretamente a biferrito de calcio, $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$, estando presente también, una cantidad apreciable de SiO_2 .

El término "ferrito cálcico" cubre un amplio intervalo de componentes en el sistema binario $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$, por ejemplo: $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$; $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ y $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$; e n otras combinaciones propuestas por otros autores ⁽¹²⁶⁾; $3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$, $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 9\text{Fe}_2\text{O}_3$, y $4\text{CaO} \cdot 2\text{FeO} \cdot 9\text{Fe}_2\text{O}_3$. También se presentan en el sistema ternario $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ y en el sistema cuaternario $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$. Los ferritos producidos en los minerales de hierro siempre contienen algo de SiO_2 y Al_2O_3 y por tanto se les llama silico ferritos de calcio y aluminio o simplemente SFCA.

Los ferritos de calcio o SFCA, constituyen por si solos un capítulo obligado en el estudio de los pelets, y mas extensamente en los sinterizados ^{(127),(128),(129),(130)}.

La sílice procedente de la ganga está en solución sólida en los granos de hematites y el resto se encuentra en el ferrito de calcio.

A temperaturas más elevadas, 1373 a 1423 K, no se observan diferencias acusadas. El biferrito de calcio y los granos de

hematites tienen composiciones análogas a la de la temperatura anteriormente considerada de 1323 K. En la Tabla XXV se recoge la evolución de los ferritos con la temperatura, puede apreciarse, que la única diferencia, es la incorporación por parte del ferrito de calcio, de ligeros contenidos de MgO y Al_2O_3 procedentes de los aditivos y la ganga. Se aprecia además, fotomicrografías b) y c), que existen más puentes de unión entre los granos de hematites, que éstos son más redondeados y que los de pequeño tamaño o han sido incorporados a los mayores, o bien se han reunido entre sí para formar granos de mayor tamaño.

TABLA XXV.-Evolución de los ferritos con la temperatura.

	MgO	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ O
1373 K	1,5	11,5	5,6	80,0	1,2	---
1423 K	1,3	11,3	5,7	79,2	1,4	---

A las temperaturas de 1473 y 1523 K, fotomicrografías d) y e), la muestra ha sufrido un cambio drástico en su morfología, ahora las fotomicrografías muestran claramente los cristales de hematites más poligonales y la escoria intergranular con un aspecto singular.

Los granos de hematites tienen composiciones muy variadas, los que se encuentran en contacto con zonas de escorias contienen numerosos óxidos disueltos, generalmente CaO y SiO_2 y en algunos otros además MgO y Al_2O_3 . Por el contrario, los granos más aislados solo tienen CaO y SiO_2 en menor proporción, e incluso algunos no tienen óxidos disueltos.

En la Tabla XXVI se recoge la composición de algunos

cristales de hematites.

*TABLA XXVI.- Composición de algunos granos de hematites
a 1523 K.*

MgO	2,0	0,4	0,7	---
CaO	1,6	0,8	1,0	0,6
SiO ₂	0,3	0,5	0,4	0,5
Fe ₂ O ₃	99,0 [*]	100,0 [*]	100,7 [*]	99,0
Al ₂ O ₃	0,4	---	---	---
K ₂ O	---	---	---	---

(*) Parte del Fe se encuentra en la forma Fe^{III}

En los granos de hematites en contacto con las escorias, parte del óxido de hierro está transformado en magnetita, mientras que los granos alejados de ellas, que *no* tienen compuestos disueltos, o los tienen en pequeña cantidad, se mantiene la totalidad del cristal practicamente como hematites.

Los tres primeros análisis son representativos de granos en contacto *con* escorias, mientras que el último refleja la composición de los que se encuentran alejados de dichas escorias.

Observando la tabla, se puede apreciar que existe una transformación a Fe⁺⁺ en aquellos cristales en los que el MgO forma parte de su composición. Si se fija la atención en el 2º y 4º análisis puede verse que el contenido en SiO₂ es idéntico para los dos cristales, que el contenido en CaO es análogo, pero mientras uno presenta un 0,4% de MgO, el otro carece de él. El

resultado es que el cristal que contiene MgO está más desplazado hacia la forma de magnetita que el que no lo contiene.

En consecuencia, se viene a confirmar lo que hemos visto en otros pelets, y es que la presencia de compuestos en solución sólida en el cristal de hematites, especialmente el MgO, acelera su disociación térmica.

La escoria, que a estas temperaturas presenta un aspecto singular, se puede apreciar con mas nitidez en la fotomicrografía de la Figura 47, en donde se ha recogido a 2300 aumentos la laguna de escoria que figura en la fotomicrografía d), en la parte superior izquierda.

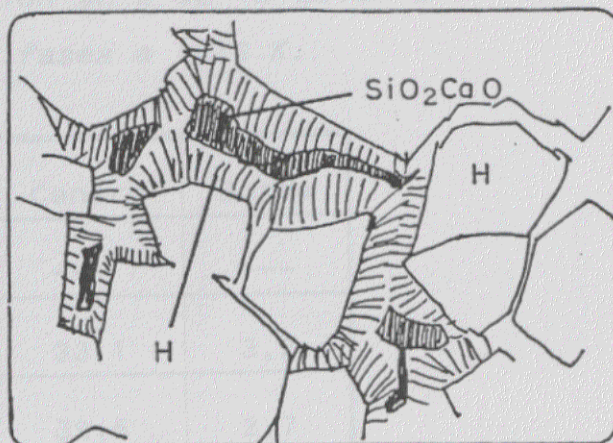
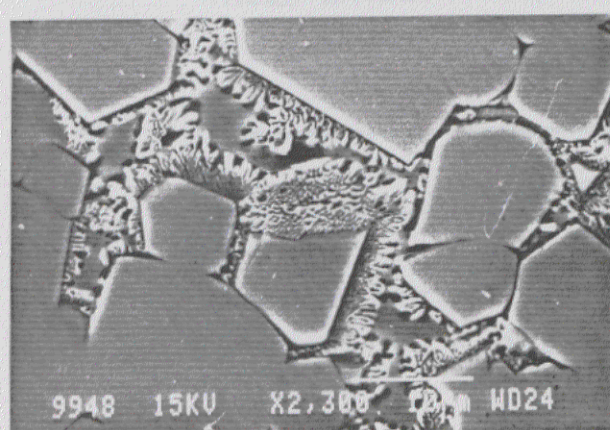


Fig. 47.- Temperatura de tratamiento 1473 K

La escoria presenta dos fases diferenciadas, una de color gris que ocupa la parte central de la laguna de escoria y otra más clara de tipo alveolar o dendrítico que ocupa la zona del borde, en contacto con los cristales de hematites.

Si se toma, con el microscopio electrónico de barrido, una zona amplia que englobe las dos fases y se efectúa el análisis

cuantitativo, se comprueba que corresponde a un biferrito de calcio de composición análoga a la que se ha visto a temperaturas inferiores.

El cristal interior de la escoria corresponde a un silicato de calcio y la fase que lo rodea es, fundamentalmente, óxido de hierro.

En la tabla XXVII, se recoge la composición de estas fases. Como puede verse, la escoria procede de los biferritos de calcio que a estas temperaturas han sufrido la descomposición en silicato de calcio y óxido de hierro.

*TABLA XXVII.- Composición en % de la escoria
y sus dos fases a 1473 K.*

	Escoria	Centro	Borde
MgO	---	---	---
CaO	11,2	33,1	3,2
SiO ₂	10,0	39,5	2,7
Fe ₂ O ₃	75,0	20,2	92,3
Al ₂ O ₃	3,4	5,3	2,1
K ₂ O	0,4	, 6	---

A la temperatura máxima de tratamiento de 1573 K, ya se puede apreciar un buen número de cristales de hematites idiomorfos, transformados a magnetita en cantidad apreciable Y

que contienen en disolución casi todos los componentes presentes.

La escoria analizada globalmente corresponde, en su composición, al biferrito de calcio encontrado a temperaturas más bajas. También se encuentra separada en dos fases, una de tono gris oscuro y otra más clara que corresponden a silicato de calcio y óxido de hierro respectivamente. El óxido de hierro forma dendritas arborescentes (fotomicrografía f).

En la tabla XXVIII se indican las distintas composiciones de los componentes que presenta el pelet a esta temperatura.

TABLA XXVIII.- Composición en % de los granos de hematites y de escoria a 1573 K.

	Hematites	Escoria
MgO	0,7	---
CaO	1,0	13,0
SiO ₂	0,3	13,3
Fe ₂ O ₃	99,2*	72,0*
Al ₂ O ₃	0,4	1,9
K ₂ O	---	---

(*) Parte del Fe se encuentra en la forma Fe⁺⁺.

Puede verse por dicha tabla y también por la Tabla XXVII, que a estas temperaturas la escoria no contiene cantidad apreciable de MgO, esto es debido, como ya hemos visto anteriormente, a que la hematites incorpora este óxido con

notable facilidad.

De todo lo visto anteriormente, se desprende que, el Ferrito de calcio se encuentra ya formado a 1323 K, por reacción *en estado sólido* entre la hematites y la caliza. La sílice que entra a formar parte de su composición procede de la ganga del mineral (2,2 %), ya que ni la caliza ni la hematites la contienen.

En algunas publicaciones ^{(131),(132)} relativas a los sinterizados, se asegura que el primer liquido formado resulta de la interacción de la caliza con la hematites y que la sílice y otros componentes de la ganga no se incorporan a los ferritos hasta que la temperatura no alcanza los 1473 K, y que los ferritos formados permanecen como tales hasta temperaturas próximas a 1623 K, y que una vez alcanzada ésta, del líquido precipitan silicato de calcio y magnetita o hematites dependiendo de la basicidad y del contenido en alúmina. Los resultados de nuestros ensayos nos han puesto de manifiesto, que tratándose de material peletizado, tanto la formación de los ferritos *como su* descomposición así como la incorporación de los componentes de la ganga tiene lugar a temperaturas notablemente mas bajas y de forma diferente.

De los ensayos realizados con el pelet B-4, no se puede extraer conclusión alguna *acerca de cual sea el mecanismo* de formación del ferrito, ya que a la temperatura de 1323 K, todo el ferrito de calcio se presenta ya formado. En cuanto a la sílice, la que no está formando solución sólida con la hematites, esta incorporada al ferrito, puesto que a esta temperatura no ha sido posible encontrar ningún vestigio de cuarzo, ni escoria intergranular en la que haya podido incorporarse el cuarzo. Como se recordará, el pelet B-4 contiene un 2.2 % de sílice, que según

las fotomicrografías del mineral sin aditivos, se encuentra principalmente formando granos de tamaño discreto y repartidos uniformemente. Como estos granos no aparecen en el pelet B-4, hay que pensar que toda la sílice está distribuida entre la hematites formando solución sólida y en el ferrito.

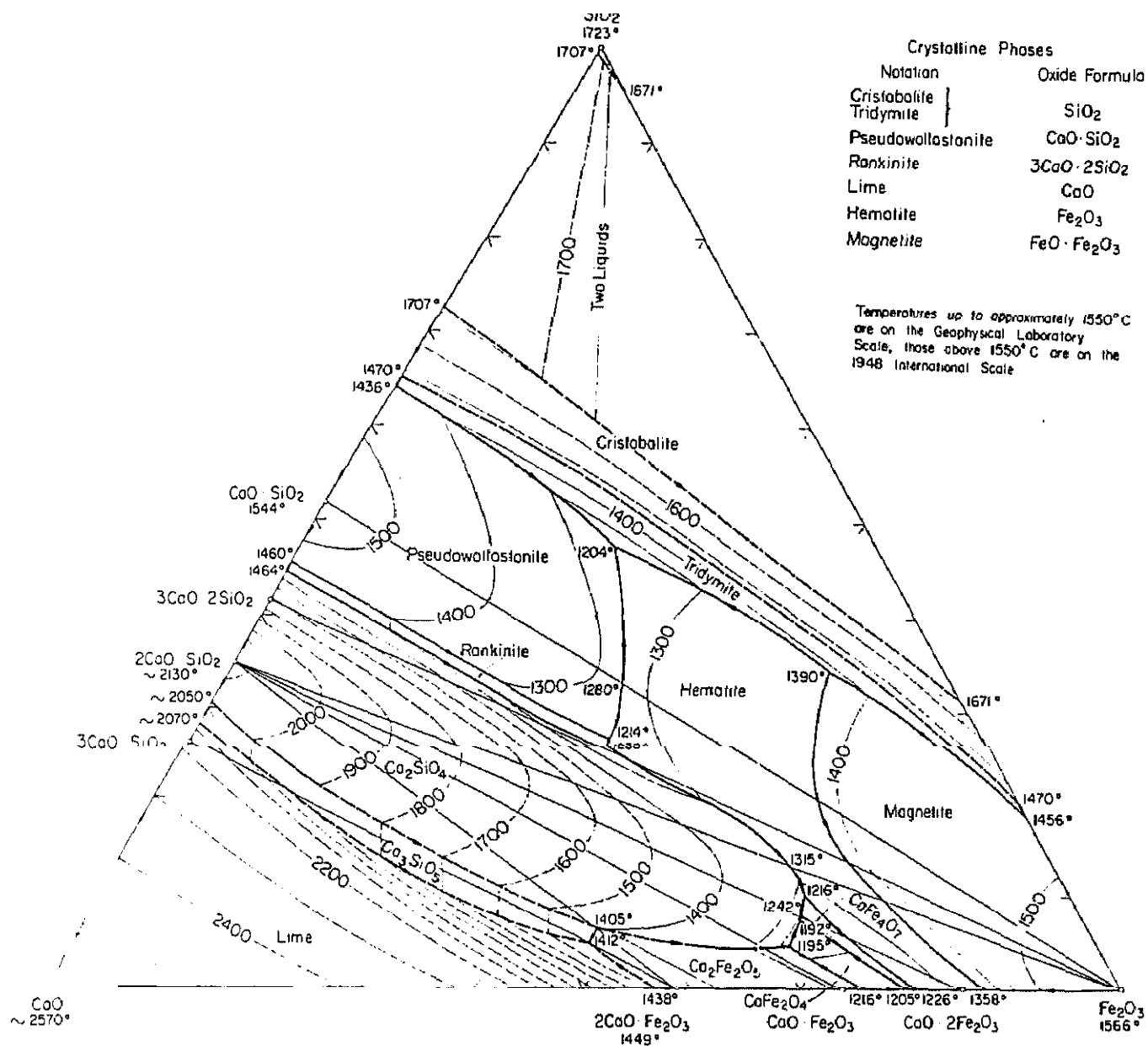
El ferrito que se ha formado en el pelet B-4 tiene la composición correspondiente al biferrito de calcio o ferrito hemicálcico, $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$. En el diagrama⁽¹³⁴⁾ $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, Figura 48, la composición correspondiente se sitúa, aproximadamente, sobre la 1 línea CaFe_4O_7 , que limita las regiones de magnetita-hematites, en las curvas de líquidus.

Según la 1 línea $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaO}$, la temperatura mas baja a la que se puede encontrar un ferrito de calcio fundido, es la de 1205°C (1478 K), que corresponde a una composición de 80% de Fe_2O_3 y 20% de CaO , mezcla de ferrito monocalcico y biferrito de calcio.

Para una composición correspondiente al biferrito de calcio, la temperatura ha de situarse en 1330°C (1603 K) para alcanzar la región de liquidus.

Ahora bien, si en esta composición entra en juego la sílice, se observa que existe un valle en la región de liquidus, con una composición de 66% Fe_2O_3 - 26% CaO - 8% SiO_2 , con una temperatura de liquidus de 1192°C (1465 K), pero que aún está muy *por encima* de la temperatura de tratamiento del pelet a la que se ha formado el biferrito de calcio.

En consecuencia, no podemos esperar la fusión de ninguno de los ferritos para que a partir de ahí, se incorpore la sílice al fundido.

Fig. 48.- Odiagrama ternario $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Se han sometido al mismo tratamiento, otros pelets en los que la relación MgO/CaO es también baja, pero con un contenido menor en CaO , pelets de la serie B (B-1, B-2, B-3, y B-4) a los que solo se les ha añadido caliza.

En la Fotomicrografía de la Figura 49 correspondiente al pelet B-2 (Basicidad, 1.3; relación MgO/CaO , 0.19) tratado a la temperatura de 1323 K, se aprecian que junto con los granos de hematites, los de tono mas claro, existen zonas algo más grises, al mismo tiempo que se observa un grano de sílice rodeado por una banda de color gris claro.

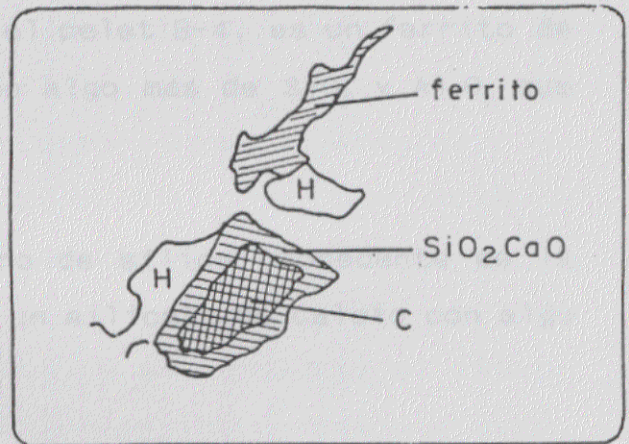
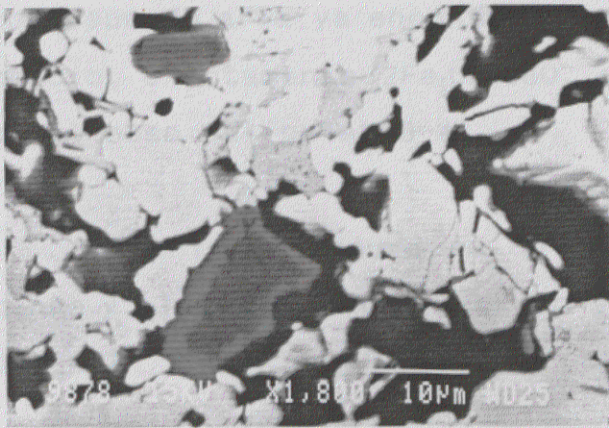


Fig. 49.- Cristal de cuarzo atacado por CaO

(Pelet B-2, temperatura de tratamiento 1323 K)

Los análisis cuantitativos correspondientes están registrados en la Tabla XXIX.

La fase mas clara corresponde a los granos de hematites, que contienen ligeras cantidades de CaO , SiO_2 y Al_2O_3 en solución sólida.

TABLA XXIX. - Análisis en % correspondientes a las zonas observadas en la Fotomicrografía de la Figura 49.

	MgO	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ O
Fase clara	--	0,2	0,4	99	0,4	--
Gris clara	3	11	7,0	76	3	--
Grano sílice (int)	--	--	97	3	--	--
Borde grano	--	42	54	4	--	--

La fase que bordea estos granos, un poco más oscura y que corresponde a la ya encontrada en el pelet B-4, es un ferrito de calcio, exactamente $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$, con algo más de SiO_2 y Al_2O_3 que en el caso del pelet 8-4.

El cristal oscuro es un grano de sílice procedente de la ganga y el borde de dicho grano es un silicato de calcio con algo de Fe_2O_3 .

La caliza añadida se ha empleado por tanto, en formar silicatos de calcio y ferritos de calcio al mismo tiempo.

Parece, por tanto, que la formación de ferritos de calcio, como la formación de silicatos de calcio, deben estar muy próximas en términos de temperatura, y que estas ocurren, además, a temperaturas bastante mas bajas que las referidas en la bibliografía.

Por otro lado, la temperatura de descomposición del biferrito de calcio es inferior a 1473 K, bastante mas baja que la indicada.

Alcanzada esa temperatura, el diferrito de calcio ha sufrido un proceso en el que el óxido de hierro se ha separado en forma alveolar, o en forma de dendritas arborescentes; quedando por otro lado un vidrio formado fundamentalmente por $\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO}$, que contiene algo de óxido de hierro junto con otros componentes de la ganga. La hematites así separada contiene cantidades importantes de Al_2O_3 , SiO_2 y CaO , véase la Tabla XXVII.

De modo que si se pretende *dar una estructura* al pelet, en la que estén presentes ferritos de calcio, se ha de añadir además la caliza necesaria para que toda la sílice presente se neutralice formando silicatos de calcio, y no se debería llegar a la temperatura de 1473 K para no descomponer el ferrito.

En la Figura 50 se recogen esquemáticamente las transformaciones que se producen en la piroconsolidación de un pelet con alta basicidad y baja relación MgO/CaO .

La aparición de un primer contenido en ferroso en el mineral con caliza, (vease la curva termogravimétrica correspondiente), que se inicia a la temperatura aproximada de 1473 K, se debe, como se ha podido ver *por* los resultados de los análisis, a la disociación térmica que se produce en los cristales de hematites que cuentan con un contenido apreciable de MgO .

Este MgO que procede de la ganga del mineral, se encuentra totalmente fijado en los cristales de hematites contiguos o vecinos a las lagunas de escoria. Por el contrario, dichas lagunas han *sufrido* un empobrecimiento tan acusado en dicho componente, *que* con los medios empleados no se le puede detectar.

La causa de ello hay que buscarla en el comportamiento del

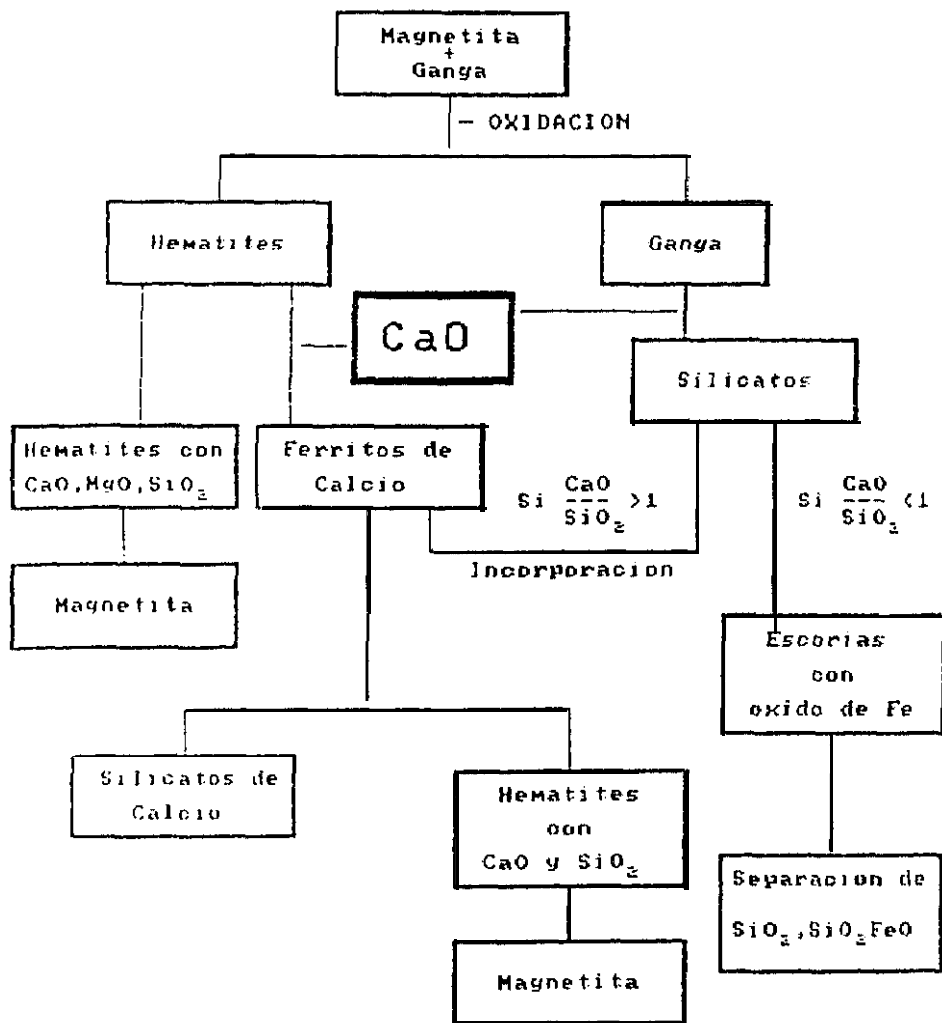


Fig. 50.- Esquema de las transformaciones en un pelet con CaO.

CaO. El óxido de calcio añadido ha formado ferritos que han incorporado rápidamente el MgO de la ganga; y estos ferritos, muy abundantes por existir un fuerte contenido en CaO, han servido de medio para que el MgO pudiera alcanzar los cristales de hematites.

6.3.5.- Alta basicidad y alta relación MgO/CaO (Pelet C-4),

Estudiada la influencia del CaO en el pelet B-4 y establecido su papel en la descomposición de las hematites, vamos a estudiar ahora el comportamiento del MgO , que como ya se sabe por los resultados de los pelets anteriores, su presencia condiciona notablemente la aparición de Fe en el proceso de Diroconsolidación.

El pelet C-4 elegido para estudiar la influencia del MgO reúne, junto a la alta basicidad (1,9%), la mayor relación entre los óxidos alcalinos, de forma que el porcentaje presente de MgO en el pelet es de suficiente importancia como para dejar patentes sus efectos sobre el pelet en el proceso de tratamiento, alcanzando el 2.9 % frente al 2.2 para el CaO y 2.3 para el SiO_2 , véase la Tabla VII.

En la Figura 51 se reúnen, como en los casos anteriores, una serie de fotomicrografías obtenidas a las distintas temperaturas de tratamiento, constituyendo una representación gráfica del proceso evolutivo de dicho pelet.

En la Fotomicrografía a) se ve la estructura poco modificada en la que persisten las formas originales de los granos de hematites. En la muestra se detecta una cierta heterogeneidad, no hay presentes cristales de sílice, lo que prueba que como en el pelet S-4, visto anteriormente, los aditivos añadidos han reaccionado con la sílice para formar silicatos, desapareciendo de este modo los numerosos granos de cuarzo. En algunas zonas se observan también partículas procedentes de la ganga, como en el pelet K-I, y cristales de magnesita cuya riqueza en MgO va desde

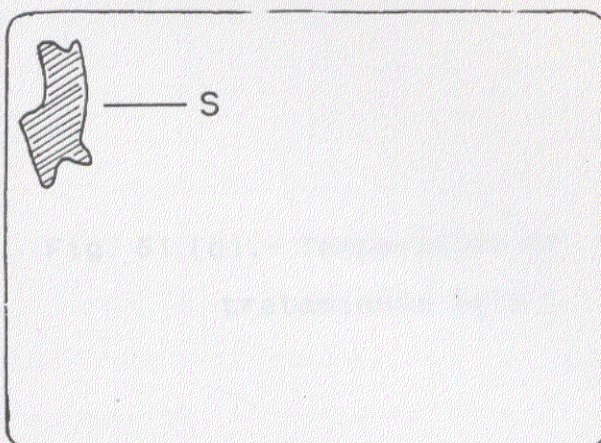
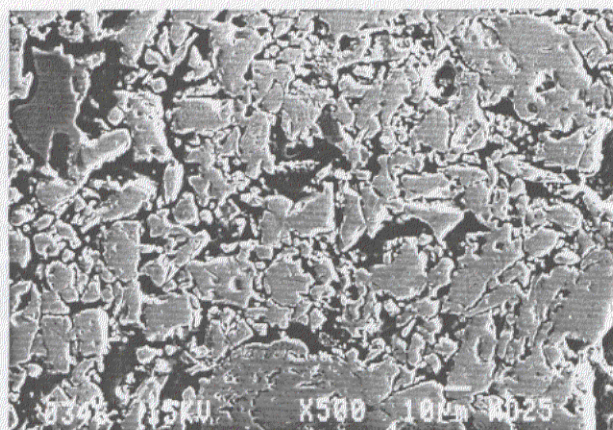


Fig. 51 (a).- Temperatura de tratamiento 1323 K

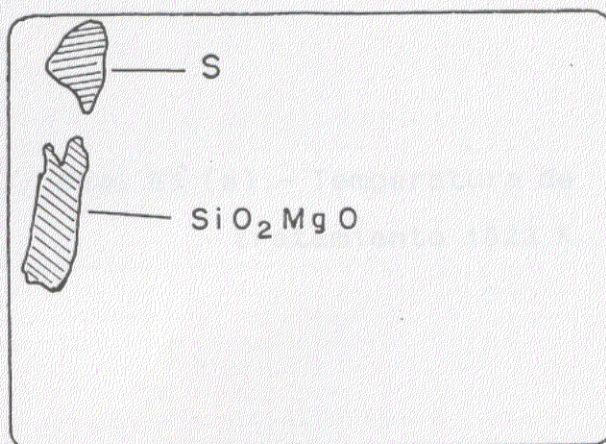
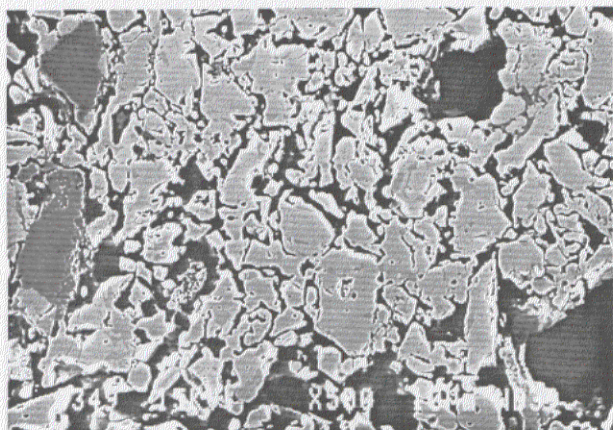


Fig. 51 (b).- Temperatura de tratamiento 1373 K

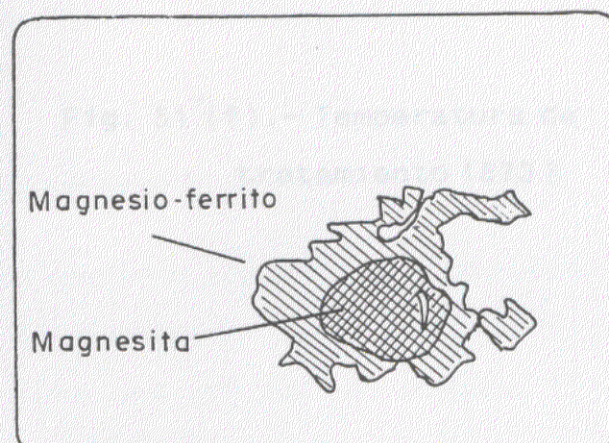
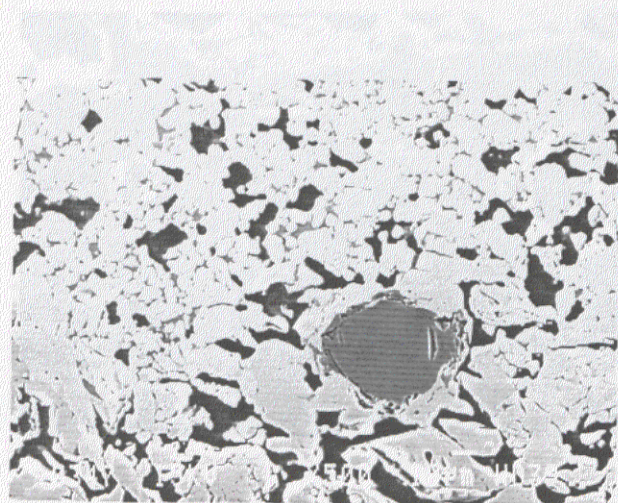


Fig. 51 (c).- Temperatura de tratamiento 1423 K

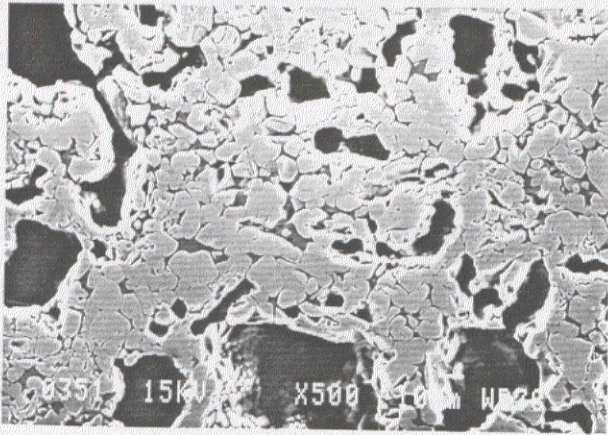


Fig. 51 (d).- Temperatura de
tratamiento 1473 K



Fig. 51 (e).- Temperatura de
tratamiento 1523 K

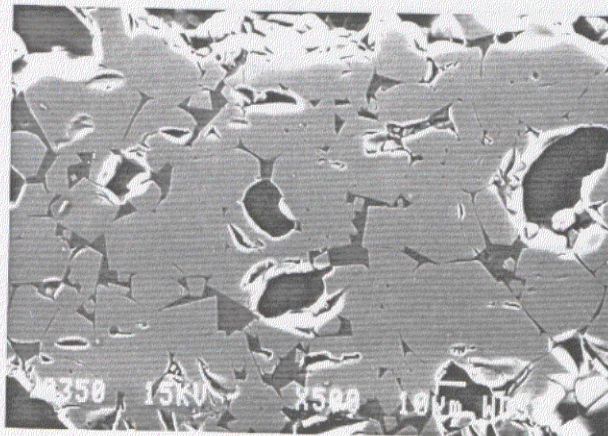


Fig. 51 (f).- Temperatura de
tratamiento 1573 K

94 a 62% y partículas de silicato de magnesio procedentes de la reacción entre la sílice y el MgO.

Aunue en la foto no se aprecia con claridad, si se examina la muestra con mayor detenimiento, se observa que los cristales de hematites presentan dos tonos, siendo unos más claros que otros. Tanto unos como otros se encuentran distribuidos al azar por todo el pelet no guardando, aparentemente, ninguna relación. Generalmente los de tono oscuro suelen ser los de menor tamaño.

En la Tabla XXX se recogen los valores de la composición de estos cristales de hematites.

TABLA XXX.- Composición en % de los cristales de hematites a 1323 K.

	Cristal oscuro	Cristal claro
MgO CaO	12,3 0,7	0,3
SiO ₂	---	0,7
Fe ₂ O ₃	86,6	98,5
Al ₂ O ₃	---	---
K ₂ O	---	---

Como puede verse los cristales oscuros presentan un elevado contenido en MgO, procedente de la magnesita y de la dolomía añadidas, mientras que los cristales que no se han puesto en contacto con portadores de MgO carecen de él.

No se aprecia en la fotomicrografía la formación de escorias vítreas debido a la escasa movilidad de los compuestos a esta temperatura,

El grano que aparece en la Fotomicrografía a), en la parte superior izquierda, es un silicato de calcio y hierro con algo de MgO procedente de la ganga.

A la temperatura de 1373 K, Fotomicrografía b), la única diferencia con respecto a la temperatura anterior, es que los puentes de unión entre los granos de hematites son más numerosos. En la fotomicrografía se pueden apreciar dos granos, el inferior mas claro es un silicato de calcio con apreciable contenido en hierro; el más oscuro es un silicato de magnesio procedente de la reacción entre la sílice y la magnesita añadida.

En la Tabla XXXI, se recogen algunas composiciones típicas de granos de escoria encontrados a esta temperatura.

TABLA XXXI. - Composición de algunos núcleos de escoria a 1373 K.

MgO	50,5	3,2	87,3
CaO	0,5	20,4	---
SiO_2	42,5	38,8	0,3
Fe_2O_3	6,0	29,3	12,4
Al_2O_3	---	3,0	---
K_2O	0,5	---	---

Si nos fijamos con atención, los granos de hematites que rodean las *partículas* ricas en magnesio son de tonalidad algo *más* oscura que el resto de la hematites, puede verse claramente en la micrografía correspondiente a la temperatura de 1423 K, Fotomicrografía cl, en la que el centro de la foto lo ocupa un cristal de magnesita.

Para conocer la influencia de las partículas de magnesita sobre los granos de hematites, se ha fijado la atención en varias de ellas y se han analizado los cristales de hematites contiguos según una dirección radial que tomaba como centro el cristal de magnesita y que se alejaba progresivamente de él. En la Fotomicrografía de la Figura 52 a) se recoge uno de estos cristales de magnesita, de tono oscuro en la zona central, rodeado de cristales de hematites. Junto a esta fotomicrografía se recoge el "mapping" de la Fotomicrografía 52 a) correspondiente al magnesio, Figura 52 b). Por último, en la Figura 52 c), se ha representado el croquis de los lugares en donde se han realizado los análisis cuantitativos.

Los números 1, 2, 3 y 4, marcan la posición de las zonas elegidas para los análisis, cuyos resultados están recogidos en la Tabla XXXII.

El óxido de magnesio se disuelve sin dificultad en los granos de hematites y si se encuentra en abundancia puede alcanzar concentraciones importantes en dichos granos, en contra de la creencia de algunos autores que consideran que la disolución se realiza en la magnetita resultante de la disociación térmica de la hematites ⁽¹³³⁾. Esta disolución se realiza ya en las primeras etapas de tratamiento, desplazándose a los granos contiguos por un proceso de difusión, produciendo

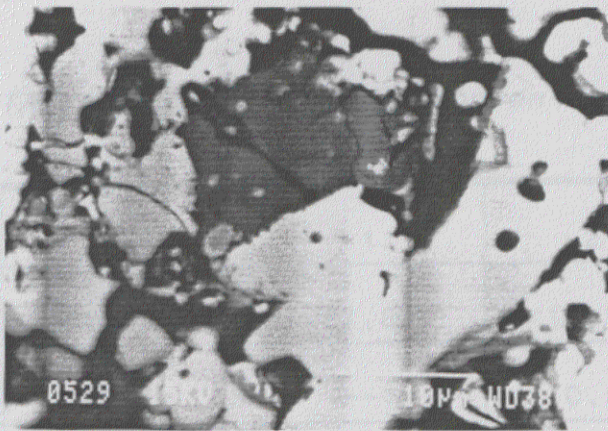


Fig. 52 (a).- Cristal de magnesita

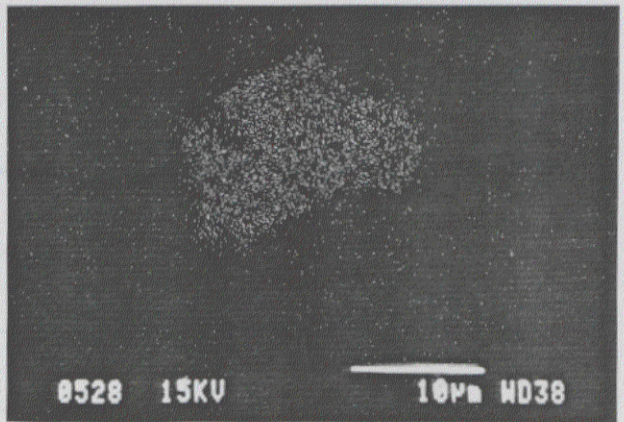


Fig. 52 (b) "Mapping" del magnesio



Fig. 52 (c).- Zonas analizadas

en ellos y a muy bajas temperaturas una transformación de la hematites con la aparición de Fe^{++} , aunque esto, claro está, solo ocurre por el momento en zonas muy localizadas del pelet, justo alrededor de núcleos de magnesita, y que por ser éstos poco numerosos el contenido final de Fe^{++} en el pelet es bajo. Por el contrario, los cristales de hematites alejados de los núcleos de magnesita y de tono claro, presentan solamente ligeros contenidos de CaO y SiO_2 en solución, y en ellos no se aprecia reducción de la hematites a magnetita. Repetidos estos ensayos con otros

granos de magnesita se obtuvieron los mismos resultados.

TABLA XXXII. - Composición en % de las distintas zonas.

	1	2	3	4
MgO	87,8	16,3	14,6	12,6
CaO	--	0,5	0,4	0,4
SiO ₂	0,2	0,6	0,3	0,2
Fe ₂ O ₃	12,0	84,1 ^x	86,5 ^x	86,8 ^x
Al ₂ O ₃	--	0,8	1,1	0,6
K ₂ O	--	--	--	--

(x): Parte del óxido de hierro está en forma reducida. o bien como Fe₃O₄ o como FeO.

Como puede verse por los análisis recogidos en la Tabla XXXII, puede encontrarse parte del óxido férrico transformado en ferroso, y la transformación es tanto mas acusada cuanto más alto es el contenido en MgO.

La relación entre FeO y Fe₂O₃ puede ser calculada con ayuda de los diagramas de equilibrio ternario FeO-Fe₂O₃-MgO ⁽¹³⁴⁾ de la Figura 53 en la que se recogen los diagramas de equilibrio para las temperaturas de 1373, 1473 y 1573 K, que corresponden a otras tantas temperaturas de tratamiento. La línea a trazos que parte del punto Fe₂O₃ como origen, señala la isobara correspondiente para una presión de oxígeno equivalente a la del aire. Como puede verse, el campo espinela + hematites va creciendo en extensión conforme lo hace la temperatura, e igualmente ocurre cuando, a una temperatura dada, aumenta el contenido en MgO. Esto es, el

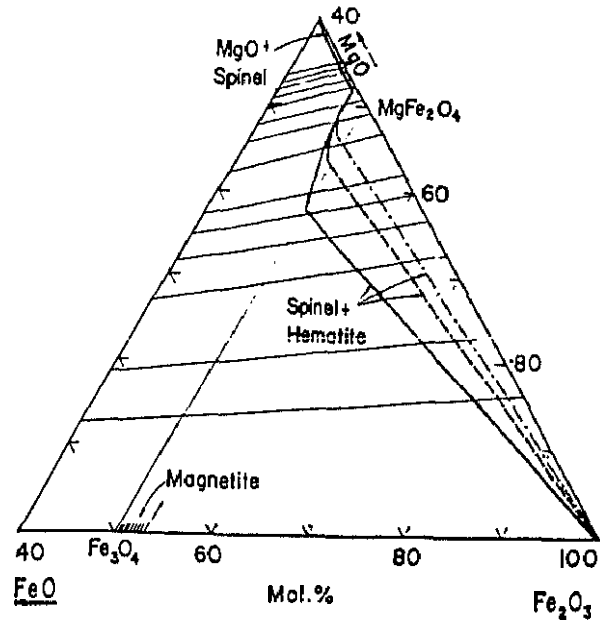


Fig. 53 (a). - 1373 K

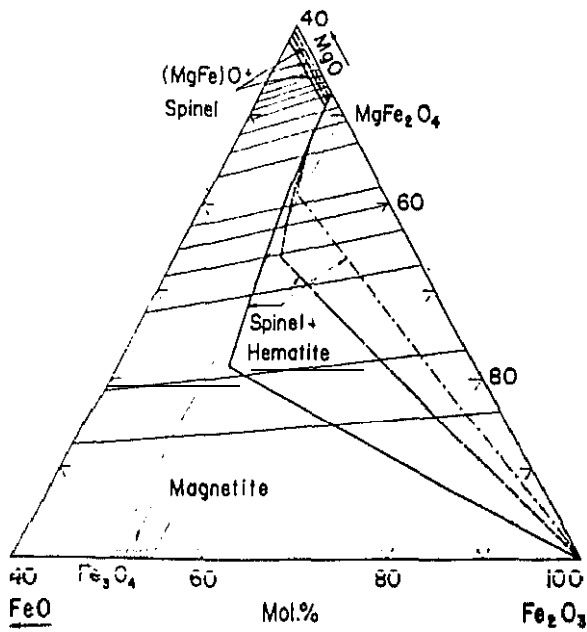


Fig. 53 (b). - 1473 K

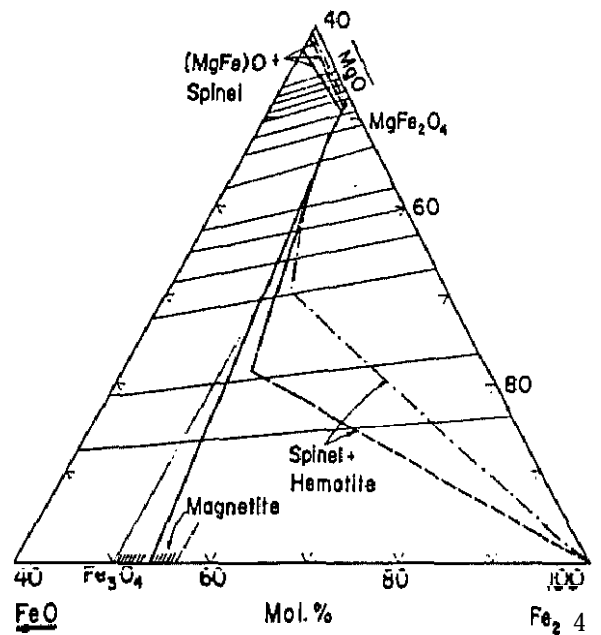


Fig. 53 (c). - 1573 K

Fig. 53. - Diagramas ternarios FeO-Fe₂O₃-MgO para las temperaturas de: (a) 1373, (b) 1473 y (c) 1573 K.

— Isobara de oxígeno 1.0×10^{-2}
 - - - - - " " 2.1×10^{-1}
 " " 1.0×10^0

Si tomamos como valor medio para los cristales de hematites de la tabla anterior el 14 % en peso para el contenido en MgO, y consideramos que el resto esta formado por óxido férrico, tendremos, por tanto, una relación de 14:86, que representado en forma molar supone el 40:60. Esta composición se sitúa en el punto A del diagrama. Ahora *por* efecto de la temperatura el sistema se desplaza siguiendo la línea de disociación hasta llegar a la isobara correspondiente, punto B, con la composición molar, FeO 10%. MgO 42% y Fe₂O₃ 68%.

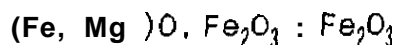
Pero tanto el MgO como el FeO se encuentran formando magnesioferrito y magnetita respectivamente, y por tanto podremos ponerlo en la forma:



con 14,5:62:23,5 como relación molar, y 17,5:63,2:19,3 como relación en peso.

Si se tiene en cuenta solo el óxido de hierro, la magnetita formada representa el 21% en peso de la hematites original, resultados que se encuentran en consonancia con los registrados en nuestros análisis.

Las especies FeO·Fe₂O₃ y MgO·Fe₂O₃ Prácticamente forman una solución sólida, así que puede escribirse como:



con una relación en peso de 80,7:19,3, de modo que la magnetita y el magnesioferrito ocupan la mayor parte del cristal original de hematites.

Los cristales oscuros contiguos a los granos de magnesia o los de pequeño tamaño, disuelven gran cantidad de MgO de los aditivos que se sitúan en su superficie; los pequeños, al tener una mayor relación superficie/volumen, están favorecidos respecto a los cristales de tamaño mayor.

Si la temperatura se eleva hasta 1473 K, desaparecen por completo los cristales de magnesita por disolución en los cristales de hematites. En este caso, el número de cristales de tonalidad oscura ha aumentado considerablemente, teniendo un contenido en MgO ligeramente inferior al de la temperatura anterior. En la Tabla XXXIII, se recogen la composición de estos tipos de granos de hematites. Como puede observarse en ella, los que contienen MgO tienen también una parte de hierro en forma de ferroso. Pero dichos cristales, a pesar de su contenido en Fe^{++} no presentan aún forma poligonal.

TABLA XXXIII.- Composición en % de los cristales claros y oscuros a 1473 K,

	Claros	Oscuros
MgO	--	7,3
CaO	0,2	0,5
SiO_2	0,4	--
Fe_2O_3	99,3	95'2'
Al_2O_3	--	--
K_2O	--	--

(*) Parte del hierro esta' bajo la forma Fe^{++}

Estudiando atentamente la tabla, se ve que el contenido en MgO para los cristales oscuros de hematites, alcanza el 7,3% que en forma molar supone el 15% de MgO frente al 85% de hematites.

Si situamos esta composición en el diagrama correspondiente de la Figura 53 b), a la temperatura de 1473 K nos encontramos en el punto A. Partiendo de aquí y siguiendo la línea correspondiente a la disociación llegaremos hasta el punto A', que es el punto de corte entre esta línea y la isobara correspondiente a la presión parcial de oxígeno del aire.

El punto A' corresponde aproximadamente a un 6% de fracción molar de FeO y a un 12% molar de Fe_3O_4 .

La disminución en el contenido de MgO influye del mismo modo en la disociación del cristal de hematites, disminuyendo esta, pero por otro lado, el aumento de temperatura le favorece, viéndose el fenómeno también acrecentado por el aumento del número de cristales de hematites que contienen MgO .

Un razonamiento análogo es también aplicable cuando el pelet se ha tratado a 1573 K.

A la temperatura de 1523 K es cuando empiezan a aparecer cristales poligonales, siendo esto mas frecuente en las zonas en donde existen lagunas de escoria.

A la temperatura de 1573 K, los cristales poligonales son aún más numerosos, prácticamente se encuentran presentes en la totalidad del pelet.

Analizados estos cristales, nos encontramos con los

resultados que se expresan en la Tabla XXXIV.

TABLA XXXIV.- Composición en % de los granos poligonales a 1523 y 1573 K.

	1523 K	1573 K
MgO	4,5	3,6
CaO	0,3	0,3
SiO ₂	--	--
Fe ₂ O ₃	96,9*	98,2*
Al ₂ O ₃	--	--

(*) Parte del hierro está bajo forma Fe"

Del mismo modo analizados los granos de hematites redondeados se obtienen los resultados de la Tabla XXXV.

TABLA XXXV.- Composición en % de los granos redondeados a 1523 y 1573 K.

	1523 K	1573 K
MgO	--	--
CaO	0,3	0,2
SiO ₂	0,4	0,4
Fe ₂ O ₃	99,4	99,3
Al ₂ O ₃	--	--

(*) Parte del hierro está en forma Fe".

Como podemos ver en estas tablas, existe una marcada relación entre la presencia de MgO y el proceso de disociación térmica de la hematites.

En todos los cristales poligonales aparece hierro en estado Fe^{++} junto con cantidades apreciables de MgO.

No se puede hablar de una escoria propiamente dicha hasta que no se alcanza la temperatura de 1423 K, en la que aparecen pequeñas regiones aisladas, A partir de esta temperatura y conforme aumenta, va reafirmando su presencia presentandose en lagunas claramente definidas.

La evolución de dichas escorias con respecto a la temperatura se recoge en la Tabla XXXVI.

TABLA XXXVI.-Composición en % de la escoria a distintas temperaturas.

	1423 K	1473 K	1523 K	1573 K
MgO	3,3	2,1	1,7	1,0
CaO	31,3	30,1	28,0	29,6
SiO_2	43,2	43,2	45,7	45,1
Fe_2O_3	18,2	22,5	22,1	22,0
Al_2O_3	1,5	1,5	1,6	1,5
K_2O	0,4	0,5	0,7	0,5

Si nos fijamos en ella, se puede ver que el contenido en MgO va decreciendo paulatinamente a medida que aumenta la

temperatura, pasando desde un valor de 3,3% a 1423 K, hasta el de 1,0% a la temperatura de 1573 K: mientras que, por otro lado, el número de cristales de hematites con contenidos en MgO es cada vez mayor. Por tanto, y como ya hemos tenido ocasión de ver en otros pelets, los cristales de hematites tienen extraordinaria apetencia por el MgO, incorporándolo a su estructura; éste MgO tiene un marcado efecto reductor sobre la hematites.

En el tratamiento siderúrgico del pelet cuando una escoria contiene SiO_2 y Fe_2O_3 , ⁽⁸³⁾ formara cuando el Fe_2O_3 se reduzca, fayalita, $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{FeO}$, con punto de fusión relativamente bajo. Si a la escoria que contiene fayalita se le añade MgO, precipitara el FeO de la escoria, ésta se enriquecerá en MgO aumentando su temperatura de fusión lo que se traducirá en una solidificación. Esto permite que la fracción de silicato en estado líquido disminuya, e incluso, puede hacer solidificar toda la escoria. En las referencias ^{(135),(136)} también se abunda sobre aspectos particulares de las reacciones que pueden ocurrir en la escoria por la presencia de MgO en el sentido que hemos visto. Pero ocurre que estos beneficios que nos puede aportar el MgO quedan muy reducidos cuando se trata de pelets piroconsolidados por los motivos que hemos visto anteriormente. Si se dispone de la temperatura adecuada, el MgO de la escoria pasara a los cristales de hematites y su contenido en esta disminuirá notablemente.

Por tanto la propuesta de añadir MgO indicada por algunos autores para aumentar la resistencia mecánica de la carga en el horno alto y disminuir la temperatura de fusión de las escorias silicatadas ^{(137),(138)}, se ha de hacer con reservas, ya que la actividad de los cristales de hematites se impone a cualquier otro criterio. Se tendría que imitar la temperatura de piroconsolidación a valores bajos para tener una cierta

garantía de que las escorias aún dispusieran de un apreciable contenido en MgO que permitiera el aumento del punto de fusión de las mismas.

Podemos, pues, concluir que cuando el MgO se encuentra presente en contenidos apreciables, se disuelve fácilmente en los cristales de hematites desde el primer momento del tratamiento, y que, posteriormente, cuando se eleva la temperatura provoca la transformación del cristal, apareciendo cantidades apreciables de magnetita.

Esta disolución al principio del tratamiento se efectúa por una reacción sólido-sólido, difundiéndose el MgO desde los portadores de este compuesto, hacia los granos de hematites contiguos. En estos se enriquece de tal manera, que ya a las temperaturas mas bajas de tratamiento aparece un contenido en ferroso apreciable en estos cristales.

Conforme aumenta la temperatura, el MgO se va extendiendo por los cristales de hematites de la masa del *pellet*, aumentando con ello el número de cristales afectados, y por tanto, sometidos al *proceso* de disociación. Los granos de magnesita se disuelven por completo en los cristales de hematites, e incluso el MgO residente en las lagunas de escoria también lo hace, empobreciéndose esta en dicho componente, En la Figura 55 se recoge en un esquema sencillo el comportamiento de este compuesto.

En cuanto al CaO , se encuentra fundamentalmente en las escorias formando si 1 icato cálcico, y una pequeña cantidad se encuentra disuelta en los granos de hematites, no afectando apreciablemente a la disociación.

El CaO , como en el caso anterior del pelet B-4, al formar escorias con el SiO_2 de relativamente bajo punto de fusión, proporciona un vehículo para la migración del MgO hacia los granos de hematites.

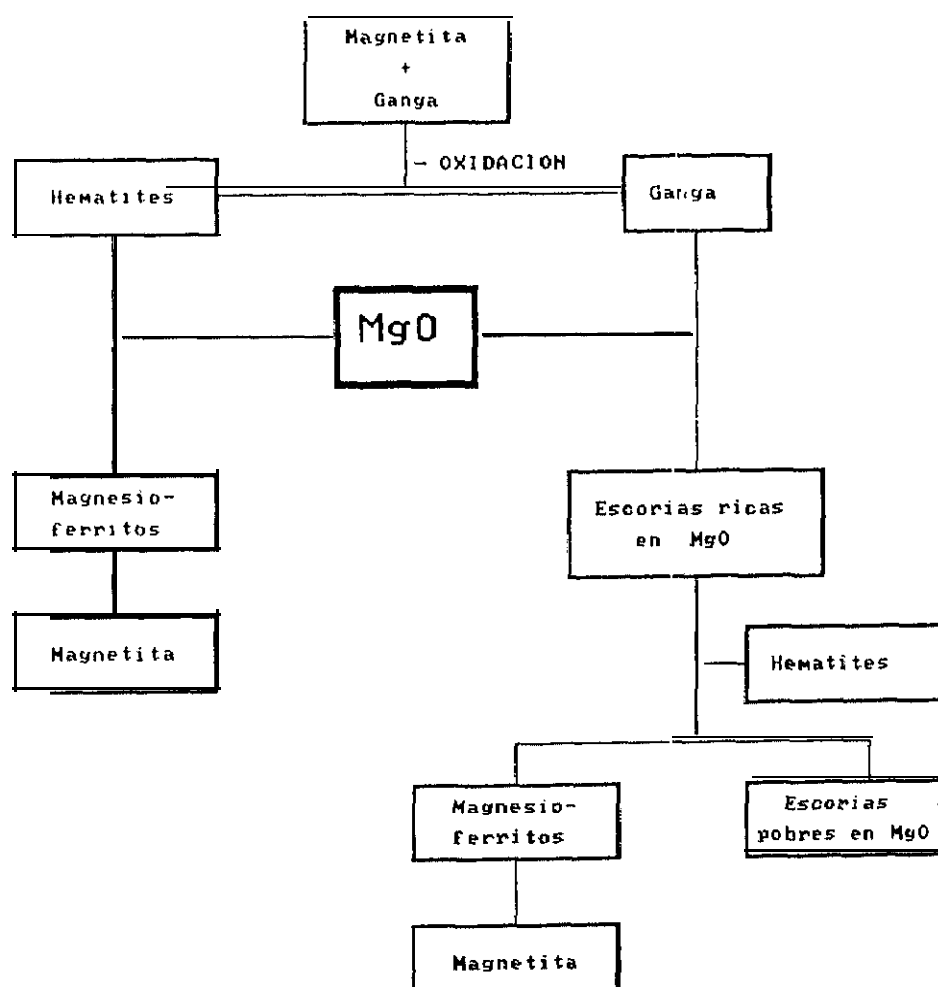


Fig. 55.- Esquema del comportamiento del MgO en el pelet.

6.3.6.- Pelet con alto contenido en dolomía (Pelet E-4)

Será interesante ahora, conocer el comportamiento de los pelets cuando los óxidos se añaden en forma de dolomía. Para ello vamos a estudiar lo que ocurre con el pelet E-4, al que se ha añadido el 6,95% de dolomía, junto con el 0,56% de magnesita para ajustar la composición al porcentaje deseado, que se situa en: $\text{CaO}=2.95$, $\text{MgO}=2.06$ y $\text{SiO}_2=2.2$

La Figura 56 contiene las Fotomicrografías a) a f) correspondientes a las distintas temperaturas de ensayo.

Como ahora veremos, el comportamiento de un pelet con adición de dolomía viene a ser, en líneas generales, el intermedio entre pelets con solo magnesita o pelets con solo caliza.

A la temperatura de 1323 grados Kelvin, Fotomicrografía a) de la Figura 56, puede apreciarse la ausencia de una formación de escoria importante, así como la escasa unión entre los granos de hematites, y sus vivas aristas que denotan la poca movilización de los componentes. Se ha de elevar la temperatura de tratamiento 50 grados para encontrarnos con una estructura más movi l izada, Fotomicrograf ía b).

Si nos fijamos un poco más detenidamente en esta muestra, temperatura de 1373 K, veremos que los granos de sílice han sido atacados por parte de los aditivos. En la fotomicrografia de la Figura 57, se puede apreciar el ataque producido a uno de estos granos de sílice, mostrándose en su borde una coloración claramente diferente. Igualmente podemos apreciar que existen dos

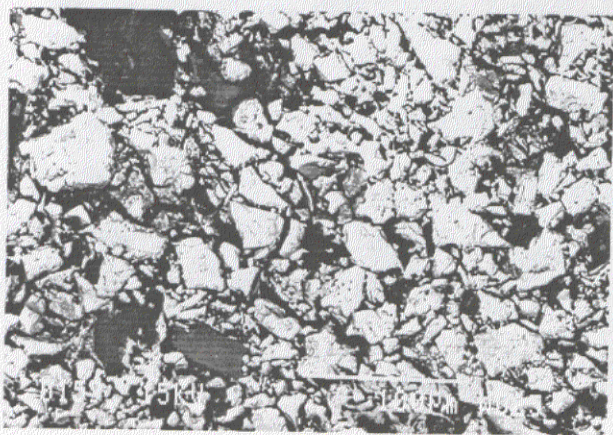


Fig. 56 (a).- Temperatura de
tratamiento 1323 K

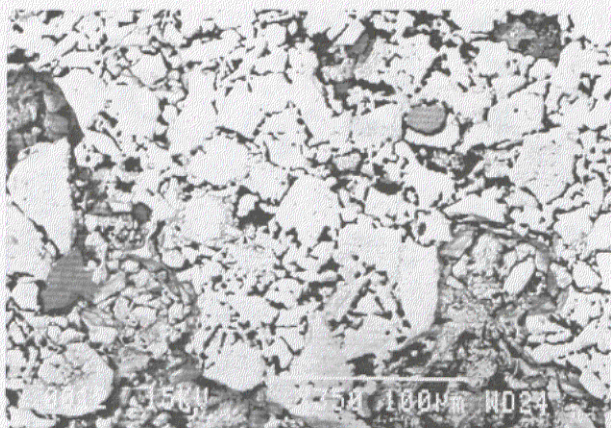


Fig. 56 (b).- Temperatura de
tratamiento 1373 K

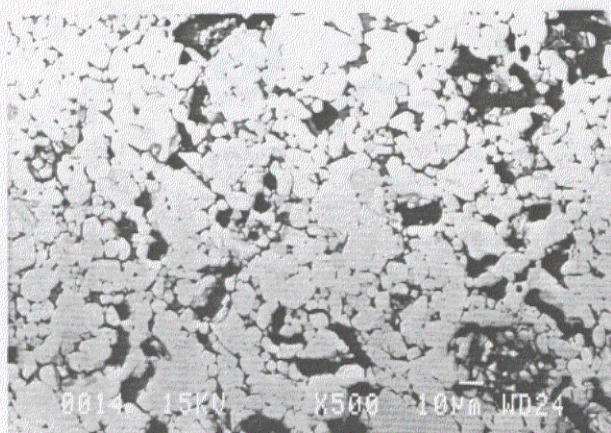


Fig. 56 (c).- Temperatura de
tratamiento 1423 K

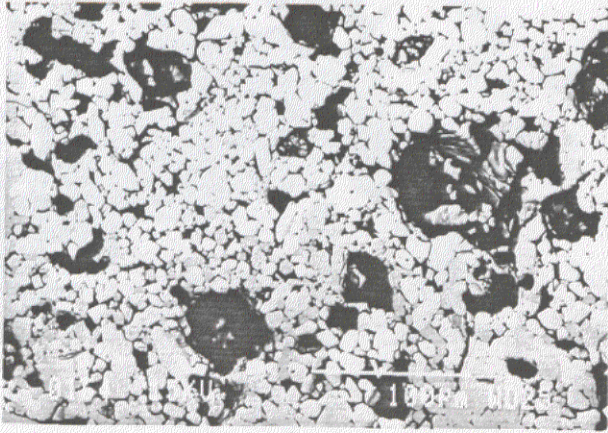


Fig 56 (d).- Temperatura de
tratamiento 1473 K

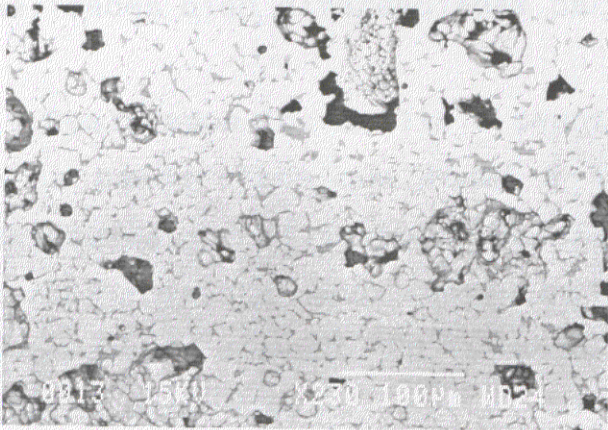


Fig. 56 (e).- Temperatura de
tratamiento 1523 K



Fig. 56 (f).- Temperatura de
tratamiento 1573 K

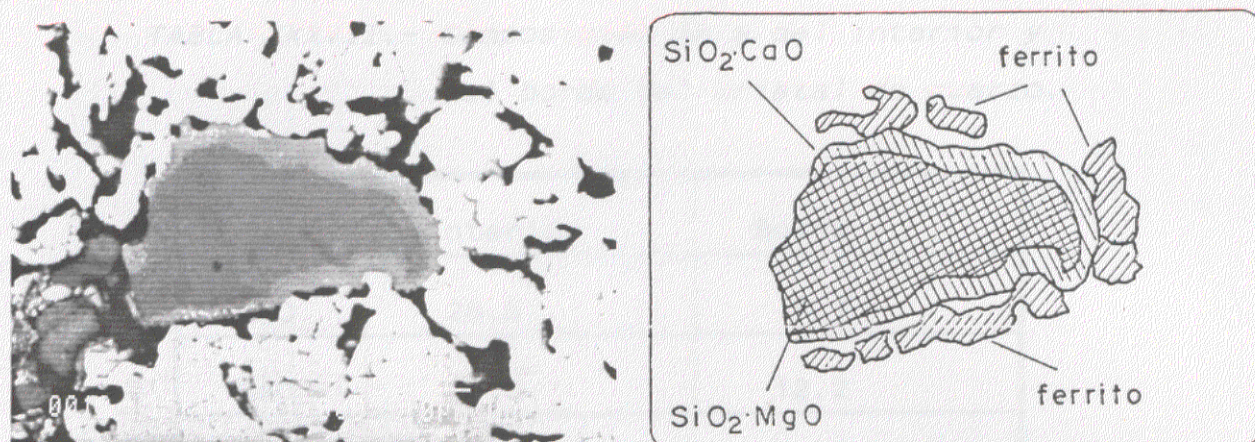


Fig. 57.- Grano de cuarzo atacado por aditivos
(temperatura 1373 K)

tonalidades bien diferenciadas para los cristales de hematites.

Realizados los análisis cuantitativos, nos encontramos con que la banda clara que rodea a los cristales de sílice, está constituida por silicato de calcio. Mientras que el interior el interior presenta menor contenido en calcio y un contenido en MgO relativamente elevado. En la Tabla XXXVII se recogen los análisis de estas dos zonas.

El MgO ha conseguido penetrar en el cristal de sílice con mayor profundidad que el CaO, que solo ha penetrado de forma parcial, situándose en el borde del mismo.

Se puede apreciar en la misma fotomicrografía, que los cristales de hematites que rodean al cristal de cuarzo, poseen una tonalidad más oscura que el resto. Analizados éstos cristales, los de tonalidad clara tienen un ligero contenido en CaO y SiO₂, en torno al 0,4 %, correspondiendo los oscuros a un biferrito de calcio con cantidades apreciables de MgO. En la Tabla XXXVIII se recoge la composición de estos compuestos.

TABLA XXXVII.- Composición en % de interior y del borde del cristal de cuarzo.

	Interior	Borde
MgO	28,5	8,3
CaO	1,0	12,2
SiO ₂	60,5	66,5
Fe ₂ O ₃	8,2	10,6
Al ₂ O ₃	---	0,6
K ₂ O	1,8	1,3

TABLA XXXVIII.- Composición de los cristales de hematites a 1323 K.

	Cri. claros	Cri. oscuros
MgO	---	3,0
CaO	0,4	11,7
SiO ₂	0,4	7,3
Fe ₂ O ₃	99,2	77,0
Al ₂ O ₃	---	/ 1,0
K ₂ O	---	---

El biferrito de calcio, se presenta como pequeños cristales esparcidos por la masa del pelet. Al mismo tiempo, los cristales de cuarzo han reaccionado con los componentes de la dolomía formando silicatos complejos de CaO y MgO que posteriormente, Con

el aumento de la temperatura, evolucionarán para dar lugar a las escorias del Pelet. A esta temperatura, las escasas lagunas de escorias que Pueden presentar un aspecto homogéneo, tienen una composición compleja con elevados contenidos en CaO y MgO . En la Tabla XXXIX se recoge una composición típica de las mismas.

TABLA XXXIX.- Composición en % de la escoria a 1373 K.

	MgO	CaO	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	K_2O
Escoria	12,3	14,5	49,6	18,4	2,7	2,2

En consecuencia, en los primeros estadios de la piroconsolidación, el CaO y el MgO de la dolomía, reaccionan con los granos de cuarzo formando escorias vidriadas complejas, y también con los granos de hematites para formar biferritos cálcicos con apreciable contenido en MgO . A esta temperatura parece existir en el MgO una cierta Preferencia por el SiO_2 Con formación de escorias y en el CaO por la hematites para la formación de ferritos de calcio.

Si este pelet, lo comparamos con el Pelet B-4, los ferritos aoarecen aquí en menor cantidad, e igualmente los granos de cuarzo se encuentran en un Proceso de combinación con el CaO y e l MgO . Aunque en los dos pelets la suma de CaO y MgO es idéntica, el E-4 tiene un menor contenido en CaO que el pelet B-4, y como la caliza juega un papel primordial en la formación de silicatos y ferritos, no habrá suficiente para neutralizar toda la sílice y formar ademas una cantidad apreciable de ferritos, por lo que habrá de repartirse entre ambos procesos. Esto confirma lo que ya vimos para el pelet B-2, tanto la formación

de ferritos como la formación de escorias silicatadas, parece proceder a temperaturas próximas.

Si hacemos una comparación entre los análisis de los ferritos cálcicos del pelet B-4 con los obtenidos del pelet E-4, nos encontramos con que la relación entre los componentes SiO_2 , CaO y Fe_2O_3 es 1 a 1 para ambos pelets, y en los dos casos corresponde exactamente al biferrito de calcio, lo que hace suponer que el MgO presente en los ferritos del pelet E-4, no sustituye al CaO , sino que simplemente está *disuelto en el* ferrito de calcio formado. Se puede pensar, por tanto, que el MgO no interviene en la formación de dichos ferritos.

Cuando la temperatura alcanza los 1423 K, Fotomicrografía c) de la Figura 56, comienza a desplazarse la magnesita de la escoria silicatada hacia los granos de hematites, concentrándose fundamentalmente en los de menor tamaño que se encuentran en contacto con la escoria y que se ven favorecidos por una relación superficie/volumen adecuada. Se ha llegado a encontrar granos de hematites con un contenido en MgO del 10 %, presentando una tonalidad mas oscura que la hematites sin MgO , véase la fotomicrografía correspondiente. Debido a este proceso, la escoria va empobreciéndose paulatinamente en MgO , su concentración ha descendido desde el 12% que tenía a 1373 K hasta el 2% que tiene ahora. En consecuencia el resto de los componentes está en mayor porcentaje, En la Tabla XL se ha recogido la composición de la escoria a esta temperatura.

Como puede verse por el análisis, la escoria evoluciona de tal manera que la presencia de silicato de *calcio* va adquiriendo mayor protagonismo.

ABLA XL.- Composición de la escoria en % a 1423 K.

	MgO	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ O
Escoria	2,0	37,7	39,7	18,3	1,3	0,4

Las escorias de silicato de calcio sin MgO, son más fusibles que las escorias que contienen MgO. La razón de añadir éste compuesto a los pelets, tiene como fin primordial aumentar el punto de fusión de la escoria; pero, con temperatura suficiente, el MgO pasa de la escoria a los cristales de hematites, reduciéndolos a magnetita y anulando los posibles efectos beneficiosos que pudiera proporcionara la escoria. Esto ya quedó de manifiesto en pelets anteriores.

Respecto a los granos de hematites, a esta temperatura, se presentan en dos tonos, los de tono mas claro, siguen teniendo un contenido análogo en SiO₂ y CaO, situándose entorno al 0,4 6 0,5 % para cada uno de ellos. En algunos cristales se ha encontrado ademas, un ligero contenido en MgO y Al₂O₃. Los de tono más oscuro cuentan con un contenido en MgO apreciable y la hematites está francamente desplorada hacia la forma de magnetita.

En la Tabla XLI se recogen los resultados de los análisis realizados sobre los granos de hematites para esta temperatura.

A la temperatura de 1473 K, Fotomicrografía d) de la Figura 56, se observa el mismo comportamiento, la escoria continúa empobreciéndose en MgO alcanzando su contenido el 1,6%, los cristales de hematites siguen teniendo una gran cantidad de MgO, aunque inferior a la encontrada en la temperatura anterior, los

istales de mayor contenido tienen un 7,5%; sin embargo, el mero de estos granos ha aumentado considerablemente, apareciendo en ellos un porcentaje notable de magnetita; por el contrario, los granos de hematites que aún no contienen MgO en composición, siguen siendo de hematites prácticamente pura. , la Tabla XLII se recogen las composiciones de este caso.

TABLA XLI.- Composición en % de los cristales de hematites a 1423 K

	Hem. clara	Hem. oscura
MgO	0,3	9,9
CaO	0,2	0,5
SiO ₂	0,4	0,3
Fe ₂ O ₃	98,5	90,7*
Al ₂ O ₃	0,5	1,0
K ₂ O	---	---

* Parte del hierro se encuentra en la forma reducida Fe²⁺.

Sabemos por los resultados del pelet B-4 que los ferritos de calcio se descomponen a esta temperatura de 1473 K, en silicato de calcio y oxido de hierro, pero en el caso del pelet B-4 no hemos podido localizar a esta temperatura ningún resto de ferrito, ni siquiera los productos de su descomposición. Tal vez sea debido, por un lado, a lo atomizado que se encuentra el ferrito producido, y por otro a la poca cantidad de ferrito producida frente al contenido de escoria del pelet.

4BLA XLII.- Composición en % de la escoria y de los cristales de hematites a 1473 K

	Escoria	Hem. oscura	Hem. clara
MgO	1,6	7,5	---
CaO	36,7	0,6	0,4
SiO ₂	40,3	0,3	0,4
Fe ₂ O ₃	19,0	94,0	99,0*
Al ₂ O ₃	1,6	0,5	---
K ₂ O	0,4	---	---

*1 Parte del hierro se encuentra en la forma reducida Fe^{++} .

A 1523 K, Fotomicrografía e) de la Figura 56, el proceso continúa con igual tendencia, En la escoria, el contenido de MgO asciende a valores del 1%, mientras se va incorporando una pequeña cantidad de óxido de hierro, procedente de la disolución de los granos de hematites.

Los cristales de hematites presentan un contenido en MgO del orden del 3,4%, menor que el encontrado en otros cristales a más alta temperatura: pero en cambio, es *muy* difícil encontrar un cristal de hematites que no contenga MgO, existiendo en todos los un porcentaje importante de Fe₃O₄. No existe, como a temperaturas más bajas, la división entre cristales oscuros y cristales *claros*, a esta temperatura todos presentan la misma naturaleza,

En la Tabla XLIII se dan las composiciones típicas de los

ductos encontrados a esta temperatura.

TABLA XLIII.- Composición en % de la escoria y de los cristales de hematites a 1523 K.

	Escoria	Hematites
MgO	1,0	3,4
CaO	33,8	0,5
SiO ₂	41,7	0,2
Fe ₂ O ₃	21,3	98,1*
Al ₂ O ₃	1,5	---
K ₂ O	0.3	---

(*) Parte del hierro se encuentra en la forma reducida Fe^{II}.

Cuando se alcanzan los 1573 K, Fotomicrografía f) de la figura 56, el contenido en MgO de la escoria desciende a valores inferiores a 1 0,5 %, al mismo tiempo que aumenta ligeramente el contenido en óxido de hierro. Los cristales de hematites participan todos del MgO, su contenido es ya homogéneo en toda la masa del pelet, llegando al 2,2 %. Casi todos los cristales tienen forma poligonal y su contenido en magnetita o en ferrosos es elevado. En la Tabla XLIV se recogen las composiciones Para este caso.

Como puede verse casi todo el contenido en MgO se encuentra en los cristales de hematites.

El proceso de movilización del MgO queda claramente expuesto

en la Tabla XLV, en la que se recoge el contenido de dicho compuesto en los cristales de hematites y en la escoria a las distintas temperaturas de tratamiento.

TABLA XLIV.- Composición en % de la escoria y de los cristales de hematites a 1573 K.

Escoria		Hematites
MgO	0,4	2,2
CaO	33,5	0,5
SiO ₂	40,7	---
Fe ₂ O ₃	22,9	99,7
Al ₂ O ₃	1,5	---
K ₂ O	0,6	---

(*) Parte del hierro se encuentra en la forma reducida Fe^{II}.

TABLA XLV.- Contenido en MgO de los cristales de hematites y de la escoria para las distintas temperaturas de ensayo.

	1373	1423	1473	1523	1573
Escoria	12,3	2,0	1,6	1,0	0,4
Hematites	---	9,9	7,5	3,4	2,2

Como puede verse por la tabla la escoria se empobrece en MgO al mismo tiempo que éste se incorpora a los cristales de

hematites, concentrándose en los más próximos a la escoria, para después extenderse por toda la masa del pelet.

A la temperatura máxima de tratamiento casi todo el MgO se encuentra en la hematita, y muy poco en la escoria.

En los pelets tratados con dolomía, tanto el CaO como el MgO se comportan de forma independiente, y así, el MgO se integra primero en la escoria, y posteriormente, con la elevación de la temperatura, se incorpora a los cristales de hematites, como en el caso del pelet C-4 que se vió anteriormente. El CaO forma silicatos y ferritos de la misma forma que lo hacía en el pelet B-4.

Capítulo 7

CONCLUSIONES

7.- CONCLUSIONES

Como resultado del análisis de los datos experimentales discutidos en el Capítulo 6, se pueden sacar las siguientes conclusiones:

1).- La temperatura de comienzo del proceso de oxidación de la magnetita en aire, no se ve afectada por los componentes habituales de la ganga (SiO_2), o por los aditivos añadidos (CaO , MgO).

2).- El contenido de Fe^{++} en pelets piroconsolidados de magnetita oxidada, a temperaturas más bajas que la que correspondería con las predicciones termodinámicas, se debe a un proceso de disociación prematura de la hematites por efecto de los aditivos añadidos al pelet y de los componentes de la ganga, y no solamente es atribuible a una deficiente oxidación de la magnetita a hematites.

3).- El contenido de Fe^{++} de un pelet piroconsolidado se incrementa conforme lo hace la temperatura de tratamiento de piroconsolidación.

4).- En el pelet piroconsolidado aumenta el contenido de Fe^{++} cuando aumenta la basicidad del pelet, considerando dicha basicidad como la relación de la suma de MgO y CaO frente a la suma de SiO_2 y Al_2O_3 .

5).- El incremento de la relación MgO/CaO aumenta el contenido de Fe^{++} en un pelet piroconsolidado.

6).- Es posible establecer una ecuación que determine el contenido de Fe^{++} de un pelet piroconsolidado, en función de la temperatura de tratamiento (T), de la basicidad (b) y de la relación MgO/CaO (R), quedando dicha ecuación establecida de la forma:

$$[Fe^{++}] = -57,1 + 4 \cdot 10^{-2}T + (-32,8 + 2,35 \cdot 10^{-2}T) \log\left(\frac{K_a \cdot b \cdot R}{R + 1}\right)$$

7).- Los componentes de la ganga o de los aditivos SiO_2 , CaO y Al_2O_3 se disuelven en pequeña proporción en los cristales de hematites formando solución sólida, mientras que el MgO lo hace sin dificultad, desde los primeros momentos del tratamiento, siempre que exista contacto físico entre ellos, permaneciendo en solución aunque la hematites se transforme en magnetita.

8).- El cuarzo por sí solo no modifica de forma notable las características de disociación térmica de un pelet piroconsolidado. La formación de silicato de calcio o de magnesio comienza a temperatura relativamente baja, y puede ser acelerada si el tamaño de las partículas de cuarzo disminuye, lo cual permite reducir el tiempo de consolidación del pelet.

9).- Cuando la relación MgO/CaO es baja, la caliza añadida forma, en los primeros momentos de la piroconsolidación, ferritos con la hematites y silicatos de calcio con la sílice de la ganga. La elevación de la temperatura hace que los ferritos incorporen los silicatos de calcio que a mayor temperatura se descomponen dando de

nuevo hematites y silicato de calcio.

10).- Las escorias con alto contenido de silicato de calcio y por tanto con bajo punto de fusión, son un vehículo ideal para la migración del MgO hacia los granos de hematites, a los que se incorporan sin distorsionar su configuración geométrica, manteniendo los puentes de unión entre los cristales de hematites, mientras que las escorias con alta proporción en silicato de calcio disuelven cantidades apreciables de óxido de hierro debilitando los puentes de unión entre la hematites.

11).- En la adición conjunta de CaO y MgO , el MgO es el primero en reaccionar con el SiO_2 formando silicatos, quedando el CaO con mayor libertad para la formación de ferritos, que después disolverán el silicato de magnesio formado, proporcionando un vehículo para la migración del MgO hacia los cristales de hematites.

12).- A temperaturas altas, el MgO presente provoca la transformación de la hematites en magnetita en cantidades que dependen de la concentración de MgO en el cristal de hematites.

Capítulo 8

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- (1) D. Juan Manuel: "El Conde Lucanor o Libro de Patronio". Exemplo XX: "De lo que contesçió a un rey con un omne quel dixo quel faria Alquimia". Año 1328-1332.
- (2) H.P. Neissner, A.S. Michaels, R. Kaiser: "Spontaneous pelletization in fine powders". I. and E.C. process design and development, vol.3, nº 3, julio 1964, p. 197-206.
- (3) H.P. Neissner, A.S. Michaels, R. Kaiser: "Rate of zinc oxide powders". I. and E.C. process design and development, vol.5, nº 1, enero 1966.
- (4) S.M. Stoev y D. Watson: "Pelletizing on a flat surface using three dimensional vibrations". Inst. of Mining and Metallurgy, marzo 1968.
- (5) N.K. Adans: "The physics and chemistry of surfaces". Oxford Univ. Press, London, 1941, 3rd ed.
- (6) E. Swartzman: "The significance of agglomeration in the mineral industries". Con. Mining Met. Bull. vol. 5, nº 505, 1954, p. 318-328.
- (7) T.K. Goldstick: "A Survey of the Literature pertinent to Iron Ore pelletizing", Agglomeration (Symposium de Filadelfia 1961). Edited William A. Knepper. Interscience Publishers Jhon Wiley and Sons, New York 1961; p. 1067-1109.
- (8) G. Gröndal: "The Briquetting of Iron Ores", Stahl und Eisen, 31 1911, p. 537.

- (9) Baker and Hearne: "Agglomerating Finely Divided Iron Minerals or Residues", U.S. Pat. 353.811, Abr.29, 1905.
- (10) A.P. Foniakov: (St. Petersburg, Rusia), "Agglomerating Small and Finely Divided Ores such as Iron Ores", British Pat. 4.142, Feb.24-1908.
- (11) A.G. Andersson: (Suecia) "Briquetting Ores", French pat. 458.066.
- (12) C.A. Brackelsberg: "Method and Apparatus for Producing Rolled Bodies from Powderous Materials". U.S. Pat. 1.921.114, 8-agosto-1933.
- (13) R.S. Dean: "Treatment of Ores", U.S. Pat. 2.131.006, 8-Enero-1936.
- (14) C.V. Firth: "Agglomeration of Fine Iron Ores", Proc. AIME Blast Furnace, Coke Oven and Raw Materials, 4, 1944, p.46.
- (15) R.J. Piersol: "Briquetting Illinois Coals Without Binders", Bull n° 72, Illinois State Geological Survey, 1948.
- (16) W.A. Lang y J.L. Carveth: "Coal Balling Experiments", Proc. 2nd Biennial Coal Briquetting Conf. n° 5, Univ. of Wyoming, 1951.
- (17) K.A. Sherwin y J.W. Stevenson: "Granulation of Compound Fertilizers: Some Current Production Problems and Developments", Soc. Chem. Ind. (London), Chem.Eng. Group Proc., 31, 1, 1949.
- (18) M.Tigerschior and P.A. Ilmoni: "Fundamental Factors

- Influencing the Strength of Green and Burned Pellets made from Fine Magnetite-Ore concentrates", *Proc. AIME Blast Furnace, Coke Oven and Raw Materials*, 9, 1950, p. 18-45.
- (19) T.E. Ban: "Agglomeration of Fine Taconite Concentrates by Pelletizing", M.S. Thesis, Univ. of Minnesota, 1951.
 - (20) S.R.B. Cooke y T.E. Ban: "Agglomerating Iron Ore Concentrates". *Chem. Eng. Progr.* 51, n^o 8, 1955, p.364.
 - (21) S.R.B. Cooke y W.F. Stowasser: "The Effect of Heat Treatment and Certain Additives on the Strength of Fired Magnetite Pellets". *Trans. AIME*, 193, 1952, p.1223.
 - (22) J.M. Ridgion, E. Cohen y C. Lang: "The Development of a Pelletizing Process for Fine Iron Ores", *J. Iron Steel Inst. (London)*, 177, 1954, p.43-63.
 - (23) B. Sewerynski y T. Wlazinska: "Hardening of Iron-Ore Pellets", *Prace Inst. Ministerstwa Hutnictwa*, 7, 30, 1955; cf. *Brutcher* n^o 3706.
 - (24) B.H. Le Cerf: "Pellet/Sinter results Differ Worldwide", *Iron Age*, Noviembre 5, 1979, p.9-15.
 - (25) P. Hill: "Sinter versus pellets", *Metal Bulletin's 6th International Iron Ore Symposium*, Madrid, 4-6 Abril, 1989.
 - (26) J. Kozeny: *Ber. Wien Akad.*, 136 A, p. 271, 1927.
 - (27) D.M. Newitt y J. M. Conway-Jones: "A Contribution to the Theory and Practice of Granulation", *Trans. Inst. Chem. Eng.* 36, 1950, p. 422.

- (28) W.B. Haines: "Studies in the Physical Properties of Soils, IV. A. Further: Contribution to the Theory of Capillary Phenomenon in Soil", J. Agr. Sci. 17, 1927, p. 264.
- (29) R.A. Fisher: "On the Capillary Forces in an Ideal Soil; Correction of Formula Given by W.B. Haines", J. Agr. Sci., 16, 1926, p. 492.
- (30) M.J. Greaves y A. English: "Agglomeration", Ed. W.A. Knepper, Interscience, New York, 1962, p.714-718.
- (31) H. Kono: "Zement-Kalk-Gips", vol. 12, 1959, p.549.
- (32) J. Endell: "P. Wagenkuecht", Aufbereit Tech., vol. 9, 1968, p. 77.
- (33) N. Ouchiyaama, T. Tanaka: "4th International Symposium on Agglomeration", Toronto (Canadá), 1985, p. 635-641.
- (34) H. Rumph: "Agglomeration", Ed. W.A. Knepper, Interscience, New York 1962, p. 379-408.
- (35) T.K. Goldstick: "Agglomeration", Ed. W.A. Knepper, Interscience, New York 1962, p. 414-415.
- (36) H. Rumpf: " Chem. Ing. Techn., 30, 1958, p.144 y 329.
- (37) P.C. Kapur y D.W. Fuersteneau: Trans. AIME, vol. 229, 1964, p. 348-355.
- (38) K.Meyer: " Überblick über nevere Granuliertverfahren und ihre Anwendungsmöglichkeiten in der Zementindustrie", Zement-Kalk-Gips, nº 6, 1952.

- (39) H. Klatt: Zement-Kalk-Gips, 11 (4), 1958, p. 144.
- (40) F.D. Ball: J. Iron Steel Inst. 40, mayo, 1959.
- (41) S.V. Bazilevich: "Operation of a disc pelletizer", Stal in English, Agosto 1960, p. 551.
- (42) W. Gründer y H. Hildenbrand: Chem. Ing. Techn. 33 (11), 1961, p. 749.
- (43) F. Delwel y F.A. Veer: Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 17 (3), 1978, p. 261.
- (44) J.D. Corney: Br. Chem. Eng., 8 (6), 1963, p. 405.
- (45) W. Pietsch: Aufbereit. Tech., 7 (4), 1966, p.177.
- (46) G. Macavei: Br. Chem. Eng., 10 (9), 1965, p.867.
- (47) M. Papadakis, J.P. Bombled: Rev. Mater. Constr. Trav. Publics., 549, 1961, p. 289.
- (48) J.S. Murty y Y. Venkatesham: Chem. Age India, 19 (10), 1968, p.919.
- (49) I.E. Ruchkin y A.D. Markov: "Operation of industrial pelletizing drums at the Sokolov-Sarbai mining beneficiation combine", Stal in English, 7-julio-1968, p. 542-557.
- (50) H.T. Stirling: "Advances in Balling and Pelletizing", Agglomeration, Ed. Knepper, John Wiley and Sons, New York 1962, p. 177-200.

- (51) Pelczarski, E.A.: "Dynamics of Pelletization", Agglomeration, Ed. Knepper, John Wiley and Sons, New York, 1962, p. 229-251.
- (52) J. Astier: "L'agglomeration en boulettes des minerais de fer", Rev. de Metallurgie, v. 61, n^o 5, mayo 1964, p. 417-435.
- (53) A.T. Brook: Proc. Fert. Soc. 47, 1957.
- (54) R.A. Bayard: Chem. Met. Eng., 52, 1945, p. 100-102.
- (55) R.P. De Sousa: "The production of pellets in CVRD using hydrated lime as binder, is growing up fastly", Ironmaking Proceedings, vol. 35, 1976, p. 183-194.
- (56) A. Berzins y C. Czako: "Acid and fluxed pellets for blast furnace smelting", Ironmaking Proceedings, vol. 40, 1981, p. 242-257.
- (57) D.F. Ball, J. Dartnell, J. Davison, A. Grieve y R. Wild: "The use of additives in the pelletizing process", Agglomeration of Iron Ores, American Elsevier Publishing Company, Inc. 1973.
- (58) T.Y. Malysheva y A.M. Chernyshev: "Comparative study of the mechanism of the formation of fluxed and unfluxed pellets", Stal, vol.5, 1974, p. 392-394.
- (59) B. Bjorkwall y P.A. Ilmoni: "Production and use of fluxed pellets", Journees Internationales de Siderurgie, Paris, 23 Oct. 1975.
- (60) W. Koen, G.A. Fuerman y J. Maes: "Blast furnace trials

with acid pellets, fluxed pellets and fluxes sinter",
Ironmaking Proceedings, vol. 37, 1978, p. 273-281.

- (61) N.B. Carter, K.N. Clark y C.G. Thomas: "Major variables influencing hematite pellet properties", Ironmaking and Steelmaking, vol. 10, n^o6, 1983, p. 243.
- (62) V.B. Tikhomirov, Y.B. Bakumova y N.F. Pashkov: "Role of binder in high temperature pellet strengthening process", Steel in the USSR; vol.18, 1988, p. 390-391.
- (63) Y.S. Yusfin, N.V. Bakumova, T.N. Bazilevich, V.V. Dan'shin, N.F. Pashkov, M.V. Astakhov y E.N. Plokhova: "Influence of binder composition in pellets on their properties", Steel in the USSR, Vol.16, 1986, p. 409-410.
- (64) B.C. Jena y S.C. Panigrahy: "Bonding mechanism in fluxed pellets using peat-moss and bentonite as binders", W.O. Philbrook Memorial Symposium, Toronto, 17-20 April-1988. Iron and Steel Society (Escuela Politécnica de Montreal).
- (65) H. Hotta y Y. Yamaoka: "Softening and melting behavior of sinter and pellets", Transc. ISIJ, vol.25, 1985, p. 294-301.
- (66) G. Thanning: "Reduction strength of superfluxed pellets made from rich magnetite concentrates", Ironmaking and Steelmaking, 1976, p. 57-63.
- (67) L. Drozhilov y otros: "Influence of the basicity of pellets from iron-ore concentrates of different gangue", Steel in the USSR, Agosto 1975, p. 411-413.
- (68) E. Hofmann, H. Rausch, W. Thumm y E. Eisermann:

"Dentung des Festigkeits-und schwellverhalteys von Hämatitpellets ans Magnetitkonzentrat", Stahl und Eisen, 90, Junio 1970, p. 676-682.

- (69) C.A. Natalie y J.W. Evans: "Influence of lime properties on rate of dissolution in $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$ slags", Ironmaking and Steelmaking, nº3, 1979.
- (70) N. Hasenack y E. Keddeman: "Industrial test at Estel Hoogovens with olivine additions to the sintering and pelletizing mixtures", Ironmaking Proceedings, vol. 40 1981.
- (71) P.A. Ilmoni y B. Bjorkwall: "Experiences with dolomite fluxed pellets by LKAB", Ironmaking Proceedings, vol. 36, 1977, p. 366-383.
- (72) L. Bentell y G. Mathison: "Oxidation and slag-forming process in dolomite-fluxes pellets based on magnetite concentrates", J. Metallurgie, 7, 1978, p. 231-236.
- (73) N.A. Hasenack, R.B. Vogel y F. Hommings, " The fabrication of basic pellets and their behavior in the blast furnace", Ironmaking Proceedings, vol. 35, 1976, p. 144-163.
- (74) M.N. Shatalon, S.M. Soshkin y S. Yusfin: "Chemical composition of slag binder in dolomitized pellets", Steel in the USSR, sep. 1978, p. 493-494.
- (75) A. Berzins y C. Czako, "Acid and fluxed pellets for blast furnace smelting", Congreso ILAFA, 4-8 Nov. 1979, Bello Horizonte (Brasil).

- (76) T. Sugiyama y otros: "Effect of magnesite on the properties of pellets at room and low (900°C) temperatures", Transac. ISIJ, vol.23, 1983, p. 146.
- (77) L. Bentell: "Means of improvising high temperature reducibility of pellets for blast furnace use", Scandinavian Journal of Metallurgy, 10, 1981, p. 205-209.
- (78) F.M. Zhuravlev y otros: "Technology for producing magnesium-containing pellets with basicity of 1.0 from high silica concentrate", Steel in the USSR, vol. 16, 1986, p. 517-519.
- (79) A. Fabbeni: "Blast furnace trial with dolomite fluxed pellets at Whyalla works", Ironmaking Proceedings, Vol. 39, 1980, p. 349-362.
- (80) F. Matsuno y T. Harada: "Changes of mineral phases during the sintering of iron ore-lime stone systems", Transac. Iron Steel Inst. Jpn., 21, 1981, p. 318-325.
- (81) W. Bruijn, R.H. Heerema y J.P. Tichelaar: "The influence of secondary compounds on the reduction behavior of blast furnace burdens", 48th Ironmaking Conference Proceedings, April 2-5, 1989, Chicago, Ill.; Transc. of the ISS, Julio 1990, I & SM-53, 58.
- (82) P.R. Dawson: "The reduction properties of complex calcium ferrites", 4th International Symposium on Agglomeration Toronto (Canadá), 1985, p. 243-250.
- (83) K. Lingtan, L. Yang y W.K. Lu: "The role of magnesia in iron ore pellets", Scandinavian Journal of Metallurgy, 4

1983, p. 166-176.

- (84) "Ensayos de aglomeración en bolas de polvo de ciclón". Informe restringido CENIM, abril 1968.
- (85) "Aglomeración de finos naturales de cuarcita con cinabrio y de un material formado por pr arrastre de un horno de obtención de mercuri restringido CENIM, julio 1968.
- (86) "Estudio de la aglomeración de tres mu concentrados de minerales de Estaño". Informe CENIM, 1969.
- (87) R.K. Dube, T.K. Vethanayagan y S. Kumar: "An study of making magnetite super concentrate their reduction by solid reductants", ISIJ II vol. 29; n^o 7, 1989, p. 580-588.
- (88) L.G. Imperato: "Production and performanc bonded pellets", Second Inter. Surface Mi of AIME present n^o 68-B 318.
- (89) R.L. Lapin, I. Posener y F. Wright: "The pelletizing Techniques in the non-ferrous I II Asamblea General del CENIM, 1969.
- (90) A.N. Kuznetson, A.A. Golubeva y A.V. Ivanov of production parameters on strength of aut pellets", Steel in the USSR; vol. 14, Marzo
- (91) J. Svenson: "The Grang-cold Pellet Process Mining Engineers of AIME prepint 69-B-69, 5 may 1969, p. 362-365.

- (92) J. Svenson: "El procedimiento del pellet Grangecold", Compañía Granges, junio 1970.
- (93) "Grangesberg develops cement binding process for cold bonded Iron pellets". World Mining, September 1988, p. 70.
- (94) R. Linder: "Grand cold pelletizing- state of the art". AIME: Duluth Mining Symp., Enero 1971.
- (95) "Procedimiento NKT-CORAC para endurecimiento rápido de pellets", Steel Times, Enero 1985.
- (96) F. García y R. Martín: "Peletización en frío de concentrados de magnetita españoles", Rev. Metalurgia, vol. 6, n.º 3, mayo-junio 1970, p. 273-278.
- (97) "Nota sobre estudios de peletización en frío", Informe restringido CENIM, junio 1970.
- (98) T. Akiyama, R. Takahashi y J. Yagi: "Energy evaluation on the pellets production and direct reduct. on processes for the fired and non-fired pellets", ISIJ International, vol. 29, n.º 6, 1989, p. 447-454.
- (99) G.R.B. Cooke y W.F. Stewasser: "Influencia du traitement thermique et de certaines additions sur la resistance après cuisson des boulettes de magnetite", Circulaire d'information Technique, n.º 6, 1953, p. 911-926.
- (100) F. Cappel, G. von Struve: "Recent developments in the field of iron ore sintering and pelletizing", CENIM, 28 Asamblea General, 1969.

- (101) S.Hayashi y Y. Iguchi: "Effect of coexistence of potassium and sulphur on abnormal swelling during reduction of hematite pellets", ISIJ International, vol. 29, nº 8, 1989, p. 642-649.
- (102) J.K. Wright: "Volume change of high-grade iron ore pellets reduced in a fixed bed under isothermal conditions", Transac.ISIJ, vol. 17, 1977, p. 726-731.
- (103) F.W Frazer, H. Westenberger, K.H. Boss y W. Thumm: " The relationship between basicity and swelling on reduction of iron-ore pellets", International Journal of Mineral Processing, 2, 1975, p. 353-365.
- (104) Z.I. Nekrasov y otros: "Nature of slag bond in iron ore pellets", Steel in the USSR, Agosto 1978, p. 429-435.
- (105) K. Kūnu y otros: "Effect of induration conduction on the quality of various iron ore pellets", Tetsu-to Hagamé Overseas, vol.5, nº 3, sep. 1965, p. 216-221.
- (106) Y.S. Yusfin y T.N. Bazilevich: "Theory of pellet strengthening (criticism of the recrystallization theory)", Stal in english, sep 1969, p. 778-780.
- (107) "Iron ore pellets plants planned or under construction", E.M.J., febrero 1969.
- (108) F.N. Stephens, B Langston y A.C. Richardson: "The reduction oxidation process for the Treatment of Taconites", American Inst. of Mines and Metallurgical Engineers, p.1-23, Preprint de Blast Furnace Coke Oven and Raw Materials Conference, Buffale, 1953.

- (109) J.O. Edström: "Etude du mecanisme et de la cinetique de l'oxidation des boulettes de magnetite", Jernkontorets Annaler, vol. 141, nº 8, 1957, p. 457-478.
- (110) A. Okura y Y. Matsushita: "Structure of reduced iron pellets", Tetsu to Hagamé Overseas, vol. 5, nº 3, 1965, p. 207-214.
- (111) W. Wenzel y H.W. Gudenau: "Das Pelletieren von Eisenerzen mit vorgebrantem Gut", Stahl und Eisen, vol. 87, nº 16 1967, p. 933-938.
- (112) D. Ball, F.G. Buttler y H. Ratter: "Some Studies of pellets firing. Deshydration of green Iron Ores Pellets", Iron and Steel, 1966, p. 88-93.
- (113) D.A. Sharygin y otros: "Investigating the influence of firing process parameters on factorial experimentation under industrial conditions", Stal in english, 1970, p. 91-93.
- (114) English y Greaves: "Contribution to the pelletizing of Iron Ore concentrates", Arthur & McKee Company.
- (115) J.E. Astier: "Aglomeração e Redução das minérias de Ferro", Metalurgia, vol.22, nº 105, 1966, p. 501-507.
- (116) J.E. Astier: "Aglomeração e Redução dos minerais de Ferro", Metalurgia, vol. 22, nº 105, 1966, p. 671-681.
- (117) F. Domez y otros: "Four a boulettes de la SMN Irsid Service Minéral", Coke et Fonte, dic. 1956.
- (118) P.O.Pape y otros: "Magnetite oxidation kinetics and

thermal profiles in a magnetite pellet plant cooler",
Ironmaking and steelmaking, 1976, nº 3, p. 138-145.

- (119) D. Papanastassiou y G. Bitsianes: Metall. Trans. 1973, 4, p. 487-494.
- (120) R.C. Mac Kencie: "Differential thermal analysis", vol. 1.1, 1970, vol. 1.2, 1972, Edit. Academic Press, London
- (121) P.Adeva, G. Caruana y M. Aballe: "Análisis cuantitativo mediante microsonda electrónica en materiales metálicos: viabilidad de algunos métodos de corrección de resultados", Rev. de Metalurgia, CENIM, Vol. 18, nº 1, 1982.
- (122) L.S. Darken y R.W. Gurry: "J. Am. Chem. Soc., 68, 1946, 798-816.
- (123) C.Y. Wen: Ind. Eng. Chem., 60, (9), 1968, p. 34.
- (124) A. Berman, A.D. Markov: Steel in the USSR., 1, (1), 1971 p. 19-20.
- (125) G.G. Yefimenko y otros: "Thermal dissociation of hematite during oxidizing firing of iron-ore fluxed briquettes", Steel in the USSR, junio 1977, p. 307-308.
- (126) K. Kojima y otros: "Synthesis of calcium ferrites and their properties", Transactions ISIJ, vol. 9, 1969, p. 324-334.
- (127) S.N. Ahsan, T. Mukherjee y J.A. Whiteman: "Structure of fluxed sinters", Ironmaking and steelmaking, vol. 10,

nº 2, 1983, p. 54-64.

- (128) M.Asada, Y. Omori y K. Sanbongi: "Study on the properties of calcium ferrites in the Fe-Ca-O system", Transactions ISIJ, vol. 8, 1968, p. 245-250.
- (129) T.Mukherjee y J.A. Whitman: "Structure of fluxed sinter", Ironmaking and steelmaking, vol. 12, nº 4, 1985 p. 151-156.
- (130) E.P. Oaikinan y R.D. Walker: "Microstructural relationships in fired laboratory compacts os Itakpe iron ore". Ironmaking and steelmaking, vol. 16, nº 6, 1989 p. 386-389.
- (131) G.O. Egundebi y J.A. Whitman: "Evolution of microstructure in iron ore sinters", Ironmaking and steelmaking, vol. 16, nº 6, 1989, p. 379-385.
- (132) F. Matsuno: "Changes of mineral phases during the sintering of Fe^2O_3 -CaO-SiO₂ system", Transactions ISIJ, vol. 19, 1979, p. 595-604.
- (133) S.C. Panigrahy, P. Verstraeten y J. Dilewijns: "Influence of MgO addition on mineralogy of iron ore sinter", Metallurgical Transaction B, vol. 15 B, 1984, p. 23-32.
- (134) E.M. Levin y otros: " Phase Diagrams for Ceramists", Am. Cerm. Soc., 4055 N. High St., Columbus, Ohio, 1964.
- (135) P. Willians, M. Sunderland y G. Briggs: "Ironmaking and steelmaking", 9, 1982, p. 150-162.
- (136) M. Umakoshi, K. Mori y Y. Kawai: "Dissolution rate of

burnt dolomite in molten FeO-CaO-SiO_2 slags", Transactions ISIJ, vol. 24, 1984, p. 532-539.

(137) S.C. Panigrahy, P. Verstraeten y J. Dilewijns: "Effect of MgO addition on strength characteristics of iron ore sinter", Ironmaking and steelmaking, vol. 11, n^o 1, 1984 p. 17-22.

(138) S.C. Panigrahy: Doctoral thesis, State University of Ghent, Belgium, 1981-1982.

Capítulo 9

ANEXOS

ANEXO 1

DESARROLLO DE LA FUNCION POLINOMICA

Sabemos que el contenido de ión ferroso, depende del valor de las variables: temperatura (T); basicidad (b) y relación MgO/CaO (R); esto es:

$$[Fe^{++}] = f(T, b, R)$$

Por lo tanto, el busilis está en encontrar la forma que toma la función $f(T, b, R)$. Para ello y manteniendo fijas las variables b y R, se relaciona el contenido en Fe^{++} con la temperatura, ajustando los datos obtenidos experimentalmente para los diferentes valores de las variables T, b y R por el método de los mínimos cuadrados a los distintos tipos de ecuaciones: polinómicas, logarítmicas, exponenciales y potenciales; obteniendo así una curva ajustada para cada valor de la basicidad (b) y para la relación MgO/CaO (R).

De todas ellas, las polinómicas de primer y segundo grado presentan para la totalidad de los pelets, los mejores coeficientes de correlación. Las ecuaciones de segundo grado obtenidas, cuya fórmula general tiene la forma

$$[Fe^{++}] = M + N T + P T^2$$

están registradas en la Tabla XLVI junto con sus respectivos coeficientes de correlación.

La observación de la tabla nos indica que los valores de los

TABLA XLVI.- Ecuaciones de los pellets ensayados y coeficientes de correlación.

MgO/CaO (R)	Basicidad (b)	[Fe ⁺⁺] = M + NT + PT ²			Coef. de correla. (r)
		M	N	P. 10 ⁻⁴	
1,3	0,4	289,0	-0,41	1,46	0,958
"	0,7	81,8	-0,14	0,60	0,958
"	1,0	-333,5	0,39	-1,12	0,968
"	1,3	-301,0	0,36	-1,03	0,975
"	1,6	394,6	-0,58	2,11	1,000
"	1,9	-266,9	0,29	-0,75	0,948
1,0	0,4	1073,0	-1,44	4,85	0,911
"	0,7	760,0	-1,03	3,49	0,929
"	1,0	865,0	-1,20	4,10	0,997
"	1,3	-159,0	0,16	-0,35	0,987
"	1,6	657,0	-0,91	3,18	0,963
"	1,9	285,0	-0,43	1,60	0,953
0,7	0,4	51,4	-0,08	0,33	0,953
"	0,7	422,0	-0,06	2,01	0,991
"	1,0	188,0	-0,28	1,04	0,944
"	1,3	0,4	-0,68	4,70	0,919
"	1,6	69,7	-0,13	0,59	0,963
"	1,9	-65,9	0,03	9,25	0,986
0,5	0,4	533,0	-0,72	2,45	0,913
"	0,7	33,3	-0,07	0,32	0,981
"	1,0	65,4	-0,12	0,49	0,954
"	1,3	158,0	-0,24	0,91	0,995
"	1,6	544,6	-0,81	2,83	0,925
"	1,9	510,1	-0,72	2,57	0,982
0,3	0,7	609,0	-0,83	2,84	0,948
"	1,0	1192,6	-1,59	5,32	0,913
"	1,3	1235,0	-1,67	5,67	0,893
"	1,6	700,7	-0,89	3,44	0,945
"	1,9	334,2	-0,49	1,80	0,936

coeficientes M, N y P de la ecuación de segundo grado, son tan dispares que no pueden tomarse como constantes ni en primera aproximación, y aunque se tomase el valor medio, la desviación sería tan grande que el valor tomado carecería de validez; por lo tanto, vamos a tratar de encontrar, si existe, una relación entre dichos coeficientes y las otras dos variables, b y R.

En primer lugar, manteniendo R constante trataremos de encontrar una relación entre dichos coeficientes y la basicidad resultando funciones de la forma:

$$M = \mu(b)_R; \quad N = v(b)_R \quad y \quad P = \pi(b)_R$$

para cada uno de los distintos valores de R, ajustando estos valores por el método de los mínimos cuadrados como hicimos en el caso anterior.

Los resultados obtenidos junto con los respectivos coeficientes, están reflejados en la Tabla XLVII.

Como puede observarse en dicha tabla, son pocos los casos en que se encuentra una función, y en la mayor parte de estos casos, el coeficiente de correlación tiene un valor que nos indica que la función obtenida no explica adecuadamente el comportamiento de los pelets.

Por lo tanto, podemos concluir que los coeficientes M, N y P de la ecuación de segundo grado obtenida en función de la temperatura no son función de la basicidad.

Veamos ahora si son función de R, es decir, cual es la forma de las funciones

TABLA XLVII.- Expresión de M, N y P en función de la basicidad b para cada uno de los valores de la relación $R = \text{MgO}/\text{CaO}$ con los coeficientes de correlación respectivos.

R	$[\text{Fe}^{++}] = M + NT + PT^2$					
	M	r	N	r	P	r
1,3	-----	---	-----	---	-----	---
1,0	1158-502 b	0,418	-1,55+0,64 b	0,383	5,18-2,06 b	0,372
0,7	-----	---	-----	---	-----	---
0,5	914-1535 b+ 735 b ²	0,603	-----	---	4,1-6,6 b+3,24 b ²	0,603
0,3	-1592+4577 b-1904 b ²	0,854	2,1-6,05 b+2,51 b ²	0,856	-6,8+20,0 b-8,25 b ²	0,852

$$M = \varphi(R)_b; \quad N = \phi(R)_b \quad y \quad P = \theta(R)_b$$

para cada uno de los distintos valores de b , aplicando el mismo tratamiento matemático que en los casos anteriores.

En la Tabla XLVIII, se recogen las funciones obtenidas, junto con los coeficientes de correlación respectivos.

El estudio de la Tabla XLVIII, nos muestra que aunque para casi todas las basicidades se encuentra una función que establece una relación entre los coeficientes M , N y P y la variable R , sin embargo, dicha relación solo es válida para cada caso particular y no puede generalizarse para todas las basicidades consideradas, ya que la dispersión de los coeficientes de las ecuaciones registrados en dicha Tabla es tan grande, que el valor medio que pudiera tomarse, estaría afectado de un error considerable.

Tampoco ha sido posible establecer una relación que ligue los coeficientes de dichas ecuaciones con la basicidad.

Todas estas razones nos llevan a rechazar la ecuación de segundo grado como función de T , b y R , ya que no sería posible explicar los hechos con ella.

TABLA XLVIII.- Expresión de M, N y P en función de la relación R para cada uno de los valores de la basicidad b, con los coeficientes de correlación respectivos.

b	[Fe ⁺⁺] = M + NT + PT ²					
	M	r	N	r	P	r
0,4	1847-3748 R+1983 R ²	0,681	-2,47+5,01 R-2,66 R ²	0,681	7,62-14,3 R+7,36 R ²	0,914
0,7	-----	---	-----	---	-----	---
1,0	3636-10791 R+8055 R ²	0,950	-4,81+14,2 R-10,7 R ²	0,952	15,91-46,4 R+35,1 R ²	0,952
1,3	2096- 4366 R+1973 R ²	0,931	-2,47+4,11 R- 1,5 R ²	0,868	9,35-18,7 R+8,36 R ²	0,925
1,6	1258- 2042 R+1125 R ²	0,578	-1,72+2,74 R-1,52 R ²	0,581	5,87-9,16 R+ 5,1 R ²	0,585
1,9	1008- 1556 R+ 517 R ²	0,707	-1,38+2,07 R- 0,7 R ²	0,706	4,73-6,78 R+ 2,3 R ²	0,706